JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

BAND 444.

MIT 8 FIGUREN UND 2 TAFELN.

1925

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H. LEIPZIG u. BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Leipzig-Berlin 1925.

Chemistry Lib.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

QD 1
J9
V. 444-445
CHEMISTRY
LIBRARY

Inhalt des 444. Bandes.

BIOCHEM. LIBRARY

Seite

Kögl, Fritz, und J. J. Postowsky, Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. II. Über die Farbstoffe des blutroten Hautkopfes (Dermocybe sanguinea Wulf). 1

Wieland, Heinrich, Die Polymerisation der Knallsäure. Isocyanilsäure und Erythro-cyanilsäure. In Gemeinschaft mit Arthur Baumann, Curt Reisenegger, Walter Scherer, Johannes Thiele, Julius Will, Hans Haussmann, Walter Frank . 7

Wieland, Heinrich, Clemens Schöpf und Wilhelm Hermsen, Die Lobelia-Alkaloide. II. 40

Wieland, Heinrich, und Munio Kotake, Zur Konstitutionsfrage der Morphiumalkaloide. III. 69

Meisenheimer, Jakob, Hans Lange und Walter Lamparter, Über die Oxime des p-Methoxyl-benzils 94

Rheinboldt, Heinrich, und Otto Schmitz-Dumont, Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids. I. „Nitrosochlorierung" durch Nitrosylchlorid 113

Freudenberg, Karl, Hans Fikentscher, Max Harder und Otto Schmidt, Die Umwandlung des Cyanidins in Catechin. . . . 135

Straus, Fritz, und Willy Ekhard, Über die Addition von Stickoxyden und von Nitrosylchlorid an Δ^1-Dihydro-naphthalin . . . 146

Straus, Fritz, Otto Bernoully und Paul Mautner, Über alicyclisches 1-Oxy-α-tetralon und β-Naphthohydrochinon; ein Beitrag zur Autoxydation mehrwertiger Phenole. 6. Mitteilung über Abkömmlinge hydrierter Naphthaline. Mit 2 Figuren im Text . . 165

Auwers, K. v., L. Frhr. v. Sass und W. Wittekindt, Weitere Untersuchungen über Tetrahydro-indazole 195

Meerwein, Hans, und Rudolf Schmidt, Ein neues Verfahren zur Reduktion von Aldehyden und Ketonen. 221

Fischer, Hans, und Hans Beller, Synthese eines Tetrapyrrylāthylens und einiger Derivate des 2, 3-Dimethyl-pyrrols 238

Hieber, Walter, Zum Problem des Ringschlusses bei Anlagerungsverbindungen II 249

Hess, Kurt, Guido Schultze und Ernst Messmer, Über krystallisierte Acetylcellulosen. II. 16. Mitteilung über Cellulose. Mit 2 Tafeln 266

Hess, Kurt, Ernst Messmer und Noah Ljubitsch, Zur Charakterisierung von Cellulosepräparaten. 17. Mitteilung über Cellulose. Mit 6 Figuren im Text 287

Sachregister 328

Autorenregister 330

M644188

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Auwers, K. v., L. Frhr. v. Sass und W. Wittekindt 195.
Baumann, A. siehe Wieland.
Beller, H. siehe Fischer.
Bernoully, O. siehe Straus.
Ekhard, W. siehe Straus.
Fikentscher, H. siehe Freudenberg.
Fischer, H. und H. Beller 238.
Frank, W. siehe Wieland.
Freudenberg, K., H. Fikentscher, M. Harder und O. Schmidt 135.
Harder, M. siehe Freudenberg.
Haussmann, H. siehe Wieland.
Hermsen, W. siehe Wieland.
Hess, K., G. Schultze und E. Messmer 266.
Hess, K., E. Messmer und N. Ljubitsch 287.
Hieber, W. 249.
Kögl, F. und J. J. Postowsky 1.
Kotake, M. siehe Wieland.
Lamparter, W. siehe Meisenheimer.
Lange, H. siehe Meisenheimer.
Ljubitsch, N. siehe Hess.
Mautner, P. siehe Straus.
Meerwein, H. und R. Schmidt 221.
Meisenheimer, J., H. Lange und W. Lamparter 94.
Messmer, E. siehe Hess.
Postowsky, J. J. siehe Kögl.
Reisenegger, C. siehe Wieland.
Rheinboldt, H. und O. Schmitz-Dumont 113.
Sass, L. Frhr. v. s. v. Auwers.
Scherer, W. siehe Wieland.
Schmidt, O. siehe Freudenberg.
Schmidt, R. siehe Meerwein.
Schmitz-Dumont, O. siehe Rheinboldt.
Schöpf, C. siehe Wieland.
Schultze, G. siehe Hess.
Straus, F., O. Bernoully und P. Mautner 165.
Straus, F. und W. Ekhard 146.
Thiele, J. siehe Wieland.
Wieland, H., A. Baumann, C. Reisenegger, W. Scherer, J. Thiele, J. Will, H. Haussmann, W. Frank 7.
Wieland, H. und M. Kotake 60.
Wieland, H., C. Schöpf und W. Hermsen 40.
Will, J. siehe Wieland.
Wittekindt, W. siehe v. Auwers.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE.

444. Band.

Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. II.

Über die Farbstoffe des blutroten Hautkopfes (Dermocybe sanguinea Wulf.);

von *Fritz Kögl* und *J. J. Postowsky.*

[Aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule München.]

(Eingelaufen am 6. Mai 1925).

Der blutrote Hautkopf (Dermocybe sanguinea) ist ein kleiner Blätterpilz, welcher im Herbst in unseren Nadelwäldern (allerdings ziemlich selten) vorkommt. Der bis zu 7 cm breite Hut ist ebenso wie der schlanke Stiel auch im Inneren fleischrot gefärbt. Über den Farbstoff findet sich bisher in der Literatur keine Angabe. Die reichliche Farbstoffmenge und die gute Krystallisationsfähigkeit forderten zu einer näheren Untersuchung auf.

Der Pilz enthält zwei Farbstoffe: einen orangegelben (etwa 3 Proc. der trockenen Pilze) und einen roten (0,2—0,4 Proc.). Die getrockneten Pilze wurden mit Alkohol erschöpfend extrahiert und nach dem Aufnehmen des Alkoholrückstandes in Ammoniak die Farbstoffe mit Säuren gefällt. Die Bearbeitung des in geringer Menge vorkommenden roten Farbstoffs wurde durch ein rationelles Trennungsverfahren ermöglicht. Die Rohfällung wird in Pyridin gelöst; bei Wasserzusatz fällt der gelbe Farbstoff (in kleinen Nädelchen) vollständig aus. Der rote bleibt in Lösung und wird erst mit Säuren ausgefällt.

Der orangegelbe Farbstoff krystallisiert aus Eisessig in schönen glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 253—254°. Die Analysen stimmen für die Formel $C_{15}H_{10}O_5$. Der Farbstoff ist identisch mit *1,6,8-Trioxy-3-methyl-anthrachinon*, dem ziemlich

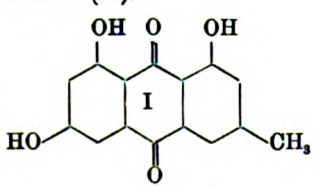
Digitized by Google

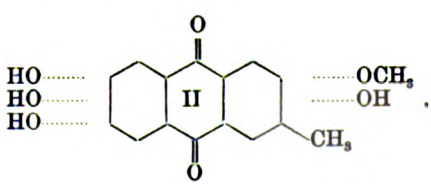
häufig in Pflanzen vorkommenden *Frangula-Emodin* (I); die Konstitution dieses Körpers ist unlängst von Eder[1]) durch die Synthese endgültig festgelegt worden. Zur Identifizierung wurde auch noch das gelbe Acetylprodukt vom Schmelzp. 196 bis 197° (Lit. 197°) dargestellt und analysiert.

Der aus der wäßrigen Pyridinlösung durch Ansäuern gefällte zweite Farbstoff wird nach Extrahieren mit Chloroform und Umkrystallisieren aus Eisessig in derben roten Nadeln erhalten, die bei 228° scharf schmelzen. Dieser Farbstoff besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_7$. Er ist bisher noch nicht in der Natur gefunden worden und auch auf synthetischem Wege noch nicht dargestellt. Das Vorkommen der nach der Herkunft *Dermocybin* genannten Verbindung *neben* Emodin ließ einen genetischen Zusammenhang der beiden Farbstoffe vermuten.

Wir hatten im ganzen etwa 2 g Dermocybin zur Verfügung; die Untersuchung mußte daher mit ziemlich kleinen Mengen durchgeführt werden.

Durch die Mikro-Zinkstaubdestillation[2]) erhielten wir einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 203—204°, der durch Analyse und Mischschmelzpunkt mit *β-Methyl-anthracen* identifiziert wurde. Es war dadurch wahrscheinlich, daß von den sieben Sauerstoffatomen des Moleküls zwei dem Chinonkern des Anthrachinons angehören. Durch die Analyse des bei 182° schmelzenden *Acetyl-dermocybins* wurde das Vorhandensein von vier acetylierbaren Hydroxylgruppen nachgewiesen. Die Mikro-Zeisel-Bestimmung erwies das Vorhandensein einer Methoxylgruppe. Damit sind die sieben Sauerstoffatome des Dermocybins festgelegt. Dermocybin ist also ein *Tetraoxy-methoxy-β-methyl-anthrachinon* (II).





[1]) Helv. **6**, 966 (1923); **8**, 126 (1925). Der Misch-Schmelzpunkt mit einer von Herrn Prof. Eder freundlicherweise überlassenen Substanzprobe ergab keine Depression.

[2]) F. Kögl und J. J. Postowsky, A. **440**, 32 (1924).

Digitized by Google

Die Methoxylgruppe ließ sich bei 150° mit konz. Schwefelsäure hydrolysieren. Das entstehende *Penta-oxy-β-methyl-anthrachinon* krystallisiert in kleinen roten Rauten vom Schmelzp. 289°.

Dermocybin und das Penta-oxy-β-methyl-anthrachinon unterscheiden sich in ihren Reaktionen sehr wenig; auch die färberischen Eigenschaften sind ähnlich; sie sind beide (im Gegensatz zum Emodin) Beizenfarbstoffe und färben z. B. chromgebeizte Wolle in violettstichigem Rot. Beide besitzen charakteristische Bandenspektra. Das Penta-oxy-β-methyl-anthrachinon zeigt in wäßriger Aluminiumsulfatlösung ein sehr charakteristisches vierbandiges Spektrum.

Um die Stellung der Substituenten im Dermocybin festzulegen, wird wahrscheinlich viel Material erforderlich sein. Vermutlich werden drei Oxygruppen dieselbe Stellung wie im Emodin einnehmen. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden, sobald es die Materialfrage gestattet.

Der Farbstoff des nahe verwandten Pilzes Dermocybe cinnabarina ist dem Dermocybin sehr ähnlich, aber nicht mit ihm identisch. Seine Bearbeitung ist im Gange.

Es ist uns eine besondere Pflicht, dem Präsidium und dem Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Zuwendung von Mitteln zu unseren Arbeiten über Pilzfarbstoffe herzlich zu danken.

Experimenteller Teil.

Für die Untersuchung standen etwa 6 Kilo Pilze zur Verfügung. Die gereinigten frischen Pilze wurden mit der Fleischmaschine zerkleinert, unter häufigem Umrühren am Wasserbad getrocknet und dann fein gepulvert (600 g). Je 100 g dieses Pilzpulvers wurden mit Äthylalkohol erschöpfend extrahiert. Nach Abdestillieren des Alkohols wird der dunkle Rückstand mit 3-proc. Ammoniaklösung versetzt; dabei gehen die Farbstoffe mit roter Farbe in Lösung. Nun filtriert man von wenig Schmieren[1]) rasch ab; beim Ansäuern werden die Farbstoffe

[1]) Aus diesen kann durch Ausziehen mit Aceton Ergosterin isoliert werden. Dieses wurde durch den Schmelzp. (163°), durch die Reaktionen (M. 26,739) und durch die krystallographische Messung identifiziert. Für die letztere sind wir Herrn Prof. Dr. Steinmetz zu Dank verpflichtet.

Digitized by Google

in Form brauner amorpher Flocken ausgefällt. Nach Abfiltrieren und wiederholtem Auswaschen mit Wasser trocknet man den Niederschlag am Wasserbad und löst ihn in wenig warmem Pyridin. Die tiefbraune Lösung wird abgesaugt und das Filtrat mit ungefähr der zehnfachen Menge Wasser versetzt. Die Lösung nimmt hierbei eine violettstichig rote Farbe an und das Emodin fällt in gelben Nadeln quantitativ aus. Es wird nach mehrstündigem Stehen filtriert und im Filtrat das Dermocybin durch Zusatz verdünnter Salzsäure in braunen Flocken ausgefällt. Man filtriert wieder ab, wäscht gut mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser; hierauf trocknet man den Niederschlag (samt Filter) am Wasserbad. Dann wird dieser in der Röhre mit wenig Chloroform extrahiert. Nach dem Einengen der roten Chloroformlösung scheidet sich der Farbstoff beim Abkühlen in glitzernden Krystallen ab, welche abgesaugt und mit Eisessig gewaschen werden. Die Ausbeute an Emodin beträgt 3 Proc., die an Dermocybin 0,2—0,4 Proc. des trockenen Pilzpulvers.

Emodin.

Das aus der Pyridinlösung mit Wasser gefällte Emodin wird aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält glänzende, orange gefärbte Nadeln, Schmelzp. 253—254°. Zur Analyse wird bei 155° über P_2O_5 im Vakuum 10 Stunden getrocknet, um das schwer anhaftende Krystallwasser völlig zu entfernen.[1])

0,1126, 0,1303 g Subst.: 0,2749, 0,3184 g CO_2, 0,0418, 0,0448 g H_2O.

$C_{15}H_{10}O_5$ (270,16)	Ber. C 66,66	H 3,73
	Gef. „ 66,61, 66,64	„ 4,15, 3,85.

Das aus dem Pilz isolierte Emodin zeigt die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften.

Spektrum[2]) in konz. Schwefelsäure:
Nach Vorbeschattung 547,6—527,1—509,7—480,3; E. Abs. 419.
Geringfügige Aufhellung.

Triacetyl-emodin. 0,35 g Emodin werden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid und frisch entwässertem Natriumacetat 3 Stunden gekocht. Der durch Wasserzusatz erhaltene Niederschlag wird aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 196—197° (nach der Literatur 197°). Zur Analyse wurde bei 100° über P_2O_5 im Vakuum getrocknet.

---

[1]) A. 183, 159 (1876).

[2]) Ber. 19, 2331 (1886.)

Digitized by Google

0,1315 g Subst.: 0,3073 g CO_2, 0,0500 g H_2O.

$C_{21}H_{16}O_6$ (396,2)	Ber. C 63,63	H 4,07
	Gef. „ 63,73	„ 4,26.

Dermocybin.

Der Farbstoff wird aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Aus Eisessig erhält man ihn je nach der Art des Erkaltens in derben an beiden Seiten zugespitzten Prismen, oder in kleinen Nadeln. Schmelzp. 228—229° nach vorhergehendem Sintern. Der Farbstoff löst sich gut in Pyridin, Eisessig, Alkohol, Äther, dagegen schwer in Ligroin, Petroläther, Schwefelkohlenstoff. Die Farbe der Lösungen ist dunkelrot, in konz. Schwefelsäure sehr intensiv violett, in Laugen schön rotviolett.

Der Farbstoff färbt chromgebeizte Wolle violettstichig rot.

Zur Analyse[1]) wurde dreimal aus Eisessig umkrystallisiert (in einem Fall noch einmal aus Alkohol) und bei 100° über P_2O_5 im Vakuum getrocknet.

4,408, 4,513, 4,366 mg Subst.: 9,830, 10,090, 9,760 mg CO_2, 1,370, 1,580, 1,570 mg H_2O. — 4,188 mg Subst.: 3,104 mg AgJ.

$C_{16}H_{12}O_7$ (316,2)

Ber. C 60,75,	H 3,83	OCH_3 9,81
Gef. „ 60,70, 61,00, 61,00	„ 3,47, 3,92, 4,02	„ 9,79.

Spektrum[2]) in konz. Schwefelsäure:
Breiter Streifen von 596,8—501,8; E. Abs. 429.
Bei starker Verdünnung 587,6—540,0; E. Abs. 418.
Spektrum in $n/_{10}$-NaOH:
Vorbeschattung ab 575,9; — deutlicher Streifen 568,4—545,4, weiterhin Beschattung, die sich von 527,3—507,0 zu einem Streifen verstärkt. E. Abs. 413,2.

Tetraacetyl-dermocybin.

18 mg Farbstoff werden mit 1 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz einer Spur konz. Schwefelsäure 20 Minuten gekocht. Nach Zerlegen des Anhydrids mit Wasser wurde ausgeäthert. Die ätherische Lösung läßt man (nach Unterschichten mit Wasser) eindunsten. Der krystallinische Ätherrückstand wird aus wenig Alkohol zweimal umkrystallisiert.

---

[1]) Für die Ausführung der Mikro-Kohlenwasserstoff-Bestimmungen sind wir Herrn Dr. Max Schubert, für die Methoxylbestimmungen Herrn Dr. Richard Müller sehr zu Dank verpflichtet.

[2]) Spaltbreite 124 μ. (Gitterspektroskop nach Löwe.)

Digitized by Google

Ausbeute 8 mg. Schmelzp. 182° nach vorhergehendem Sintern. Das in gelblichen Nadeln krystallisierende Produkt wird zur Analyse bei 100° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

4,463 mg Subst.: 9,730 mg CO_2, 1,760 mg H_2O; 0,030 mg Asche.

$C_{24}H_{20}O_{11}$ (484,3)	Ber. C 59,49	H 4,16	
	Gef. „ 59,86	„ 4,44 (nach Abzug der Asche)	

Entmethylierung[1]) des Dermocybins.

Je 10 mg Substanz werden in 2 ccm konz. Schwefelsäure aufgelöst und innerhalb 5 Minuten auf 150° erwärmt und dieselbe Zeit bei dieser Temperatur belassen. Dann wird rasch abgekühlt und in Wasser gegeben. Der amorphe Niederschlag wird abfiltriert und mit heißem Wasser säurefrei gewaschen. Man trocknet samt Filter und extrahiert in der Röhre mit Toluol, welches die Substanz rasch mit rotgelber Farbe auszieht. Beim langsamen Erkalten scheidet sich das entmethylierte Produkt in schönen, sehr kleinen Rauten ab. Die Extraktion mit Toluol wird noch zweimal wiederholt. Man erhält dann die reine Substanz als glitzerndes rotes Krystallpulver; Schmelzpunkt nach Sintern scharf bei 289°. Ausbeute: aus 50 mg Dermocybin 27 mg entmethyliertes Produkt; nach zweimaligem Umkrystallisieren etwa 15 mg. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich; in konz. Schwefelsäure und Lauge wie Dermocybin mit tiefvioletter bzw. rotvioletter Farbe löslich. Die alkalische Lösung verblaßt nach längerem Stehen vollständig. Die methoxylfreie Substanz färbt gebeizte Wolle mit derselben Nuance wie das Dermocybin.

3,743 mg Subst.: 8,190 mg CO_2, 1,170 mg H_2O.

$C_{15}H_{10}O_7$ (302,2)	Ber. C 59,60	H 3,33	
	Gef. „ 59,70	„ 3,50.	

Spektralbefund:

In konz. Schwefelsäure: nach Vorbeschattung breites verwaschenes Band 589,0—511,3; E. Abs. 430.

Ein sehr schönes Spektrum erhält man, wenn man die Substanz in einer Aluminiumsulfatlösung kurz aufkocht und filtriert. Die fluorescierende Lösung zeigt vier Banden:

I. nach Vorbeschattung 552,5—535,8; II. schwächer 511,0—498,6; III. sehr intensiv 478,3—461,1; IV. 446,6—435,2; E. Abs. 415.

---

[1]) Vgl. M. **23**, 1017 (1902).

Digitized by Google

Mikro-Zinkstaubdestillation des Dermocybins.

0,3 g Farbstoff wurden in Portionen zu 10 mg mit je 1 g Elektrolytzinkstaub destilliert.[1]) Der Kohlenwasserstoff destilliert als farbloser erstarrender Tropfen, zum Teil sublimiert er in reinen schön fluorescierenden Schuppen aus der Zinkstaubschicht heraus. Die Röhrchen werden vor dem Destillat abgesprengt und mit Äther ausgezogen, worin der Kohlenwasserstoff sehr gut löslich ist. Der Ätherrückstand wird dreimal aus Eisessig umkrystallisiert. Fast farblose Schuppen vom Schmelzp. 203—204°. Ausbeute 14 Proc. Der Mischschmelzpunkt mit β-Methylanthracen ergab keine Depression.

4,059 mg Subst.: 13,810 mg CO_2, 2,290 mg H_2O.

$C_{15}H_{12}$ (192,1)	Ber. C 93,75	H 6,25
	Gef. „ 93,36	„ 6,31.

Die Polymerisation der Knallsäure. Isocyanilsäure und Erythro-cyanilsäure;

von *Heinrich Wieland.*

(In Gemeinschaft mit *Arthur Baumann, Curt Reisenegger, Walter Scherer, Johannes Thiele, Julius Will, Hans Haussmann, Walter Frank.*)

(VII. Mitteilung über die Knallsäure.[2])

[Aus den chemischen Laboratorien der Bayr. Akad. der Wissenschaften, der Technischen Hochschule zu München und der Universität Freiburg i. B.]

(Eingelaufen am 13. Mai 1925.)

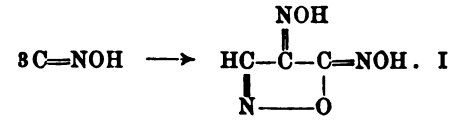
Die freie Knallsäure ist so stark ungesättigt, daß sie, selbst in ätherischer oder wäßriger Lösung, sich innerhalb kurzer Zeit unter Energieabgabe polymerisiert. Indem 3 Moleküle ihren

[1]) A. **440**, 32 (1924).

[2]) I—VI: B. **40**, 418 (1907); B. **42**, 820, 1346 und 4192 (1909); B. **43**, 3362 (1910); A. **392**, 196 (1912).

Digitized by Google

Vorrat an Affinität gegenseitig teilweise ausgleichen, entsteht als weitaus vorherrschendes Hauptprodukt der Polymerisation das trimere Gebilde der *Metafulminursäure*, deren Konstitution (I) vor geraumer Zeit mit aller Sicherheit bewiesen worden ist.[1])



Eine Anzahl andrer isomerer Säuren $(CHON)_3$, so die von Liebig entdeckte Fulminursäure und die sogenannte Isofulminursäure, sind, wie gemeinsam mit Baumann[2]) gezeigt worden ist, erst durch sekundäre Reaktionen entstanden.

Die Konstitution der Isocyanilsäure.

Die Chemie der Knallsäure-polymerisation enthält jedoch noch eine fühlbare Lücke. Eine von Scholvien[3]) in winzigen Mengen isolierte Säure, die *Isocyanilsäure*, blieb in ihrer Natur bisher unerkannt. Wenn dem Ziel der Erforschung dieser Säure, die neben der Metafulminursäure das einzige Produkt der spontanen Polymerisation der Knallsäure darstellt, weiter nachgegangen worden ist, so liegt der Grund für diese Bevorzugung der Aufgabe in dem besonderen Anreiz, den die Umsetzungen der Säure darbieten. An erster Stelle steht hier der schon von Scholvien beobachtete Übergang in ein prachtvoll carminrot gefärbtes Alkalisalz, das aus Isocyanilsäure beim Kochen mit starken Laugen gebildet wird. Dazu treten dem Bearbeiter auf Schritt und Tritt so zahlreiche unerwartete und unerklärliche Umwandlungen entgegen, daß er sich nur schwer dem Studium der vielfältigen Reaktionsbilder, die sich aus dem verhältnismäßig einfachen Stoffsystem entwickeln, zu entziehen vermag.

Die Materialfrage hatte vorher die genauere Untersuchung der Isocyanilsäure unmöglich gemacht. Auf dem Weg, der Scholvien zu ihrer Auffindung führte, war im besten Falle aus 1 kg Knallquecksilber 1 g Isocyanilsäure zu erhalten. Die Arbeit war erst durchführbar, nachdem als Resultat sehr vieler

[1]) H. Wieland u. H. Hess, B. 42, 1846 (1909).
[2]) A. 392, 196 (1912). [3]) J. pr. 32, 477 (1885).

Digitized by Google

Versuche gemeinsam mit A. Baumann ein präparatives Verfahren für die Säure gefunden war. Es besteht darin, daß die konz. wäßrige Lösung von Natriumfulminat (Knallnatrium) unter starker Kühlung durch konz. Salpetersäure zersetzt wird. Unter diesen Umständen tritt zwar als Hauptprodukt der Polymerisation auch die rasch auskrystallisierende *Metafulminursäure* auf, daneben aber in einer für das präparative Bedürfnis ausreichenden Menge *Isocyanilsäure*. Aus 50 g Knallquecksilber werden 2—3 g = 15—20 Proc. d. Th. der reinen Säure gewonnen. Da aus Gründen der Sicherheit — und der Ausbeute — der Einsatz nicht gesteigert werden kann und da nur gute Übung die Bewältigung von zwei Ansätzen innerhalb eines Arbeitstages zuläßt, so sieht man, daß ein erhebliches Maß von Ausdauer die Voraussetzung für die Bearbeitung des Themas bildete. Jeder der im Titel genannten Herren hat für seinen Teil 100—150 g Isocyanilsäure auf dem gekennzeichneten Weg dargestellt.

Der erste wichtige Schritt war die Feststellung der Molekulargröße der Säure, die von Scholvien in Analogie zu den anderen Polymeren zu $(CNOH)_3$ angenommen worden war. Die Analyse zweier krystallisierter Salze, des Silbersalzes und des sauren Kaliumsalzes zeigte jedoch, daß in der Isocyanilsäure eine *vierfach polymerisierte Knallsäure* vorliegt (Reisenegger). Die *Dibenzoyl*verbindung und die später gewonnene *Diacetyl*verbindung, dann auch zahlreiche andere Umsetzungen, in denen das Verhältnis der beteiligten Atome sich ändert, bestätigten diesen Befund. Mit Phenolphthalein als Indicator titriert sich Isocyanilsäure nicht ganz scharf als einbasische Säure. Spaltungsversuche mit Säuren zerbrachen das Molekül; als nichtssagende Bruchstücke wurden CO_2, *Oxalsäure*, *Blausäure*, *Ammoniak* und *Hydroxylamin* isoliert. Weder durch Oxydation noch durch Reduktion war irgendein Einblick in die Konstitution zu erreichen. Ein sehr langes Studium wurde der Einwirkung von konz. Ammoniak auf Isocyanilsäure gewidmet (Reisenegger, Thiele). Es handelt sich um eine reine Alkaliwirkung, die auch durch Ätzbaryt und — weniger übersichtlich — durch Ätzlaugen erzielt wird. Die Isocyanilsäure wird dabei nach zwei Richtungen verändert: Vorwiegend entsteht eine farblose, durch ihre *gelben* Salze ausgezeichnete

Digitized by Google

Säure $C_4H_6O_5N_4$, die als *Hydrato-isocyanilsäure* bezeichnet wird und die ihre nahe Verwandtschaft zur Isocyanilsäure daran erkennen läßt, daß sie noch leichter als sie durch heißes Alkali in die kirschrote Salzreihe übergeführt wird. Sie bildet zweifellos das erste Glied dieser seltsamen Umwandlung. Daneben entsteht eine ebenfalls scharf charakterisierte neue Säure $C_4H_4O_4N_4$, die noch nicht eingehend untersuchte *Metacyanilsäure.*

Ein partieller Abbau der Isocyanilsäure ließ sich durch Einwirkung von *salzsaurem Anilin* bewerkstelligen (Thiele). Es entstand unter Abtrennung von Hydroxylamin und Eintritt von $=N.C_6H_5$ an Stelle von $=NOH$ eine gelbe, prächtig krystallisierte Verbindung $[C_3H_3O_3N_3]C:NC_6H_5$, die durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt werden konnte. Sie verlor dabei Anilin und Ameisensäure und ging in eine in der Literatur nicht beschriebene Verbindung $C_3H_3O_3N_3$ über, ein mit Wasserdampf flüchtiges, im Vakuum ohne Zersetzung destillierbares, in Wasser ziemlich leicht lösliches Öl, dessen Reaktionen auf die Gegenwart einer primären Nitrogruppe hindeuteten. Sie kuppelte mit Diazobenzol zu einem orangegelben krystallisierten Produkt von den Eigenschaften eines Nitro-phenylhydrazons, ihr farbloses Ammoniumsalz gab eine intensive, rasch verschwindende Farbreaktion mit Eisenchlorid und ließ bei der Einwirkung von Brom eine an ihrem typischen Geruch erkennbare Bromnitroverbindung auftreten. Die Substanz erinnerte lebhaft an das von Steinkopf entdeckte *Nitroacetonitril* (II).

II $NC.CH_2.NO_2$. III $NC.CH.NO_2.CO.NH_2$ IV $NC.C:(NOH).CH_2.NO_2$.

Daß eine primäre Nitroverbindung, nicht eine sekundäre vorliegt, ergab sich aus dem Verhalten der Liebigschen Fulminursäure, deren Struktur (III) gesichert ist, gegenüber Diazobenzol: Hier findet keine Kuppelung statt, dagegen treten bei Einwirkung von Brom unter Aufteilung des Moleküls ebenfalls bromierte Nitromethane auf.

Die Auswahl der Konstitutionsformeln für eine Verbindung $[C_2N_2HO].CH_2.NO_2$ ist nicht groß und verringert sich, nachdem durch eine andere, noch zu besprechende Reaktion die direkte Bindung der vier C-Atome in der Isocyanilsäure erwiesen war, auf die einzige plausible des *α-Isonitroso-β-nitropropionitrils* IV, das wir einfacher als *Cyanmethazonsäure* bezeichnen.

Digitized by Google

Es wird sich zeigen, daß die weitere Entwicklung der Strukturfrage dieser Auffassung recht gegeben hat. Auf Grund der bisher ermittelten Kenntnisse lag für die Isocyanilsäure eine Formel nahe, die gegenüber der der Cyanmethazonsäure um eine Aldoximgruppe reicher ist (V). Sie gibt ein gutes Bild von dem durch den Eintritt von Anilin bewirkten Abbau.

V $NC.C:(NOH).CH(NO_2).CH:(NOH)$

$$\longrightarrow NC.C:(NOH).CH(NO_2).CH:(N.C_6H_5) + NH_2OH$$

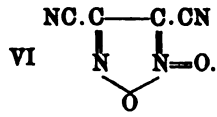
$$\xrightarrow{2H_2O} NC.C:(NOH).CH_2(NO_2) + H_2N.C_6H_5 + HCOOH.$$

Als ernste Bedenken stellten sich in den Weg die schwach saure Natur der Isocyanilsäure, die sich in einer Verbindung mit 2 Oximgruppen und einer sek. Nitrogruppe nicht ausprägt, und die Schwierigkeit, die Umwandlung zur Hydrato-isocyanilsäure zu verstehen. Sie konnte nur das dem Nitril V entsprechende Amid sein, aber dies läßt der Umstand nicht zu, daß, wie wir sehen werden, die alkalische Verkochung zu den roten Salzen den Bestand des Moleküls intakt läßt, also ohne Abtrennung von Ammoniak vor sich geht.

Die von J. Will studierte Reaktion der Wasserabspaltung aus Isocyanilsäure hat dann auch die Unhaltbarkeit der in Betracht kommenden Formel V einwandfrei erwiesen. Bei vorsichtiger Einwirkung von Thionylchlorid auf Isocyanilsäure wurde nämlich eine *neutrale Substanz* von der Zusammensetzung $C_4H_2O_3N_4$ erhalten, die sich also von ihr um ein Weniger von 1 Mol Wasser unterscheidet und die wir deshalb *Anhydro-isocyanilsäure* genannt haben. Es ist nicht zu verstehen, wie die Abgabe von 1 Mol Wasser eine Substanz von der Konstitution V in einen Neutralkörper verwandeln sollte.

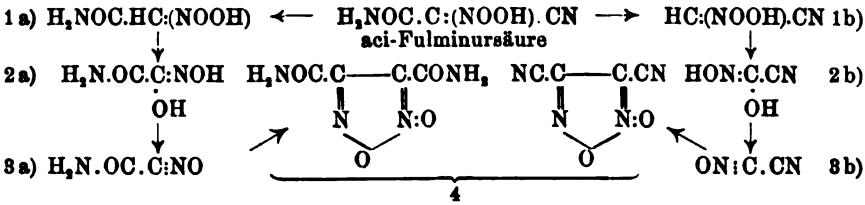
Einen weiteren Einblick in den Bau der Isocyanilsäure brachte die von H. Haussmann untersuchte *energische* Einwirkung von Thionylchlorid. Dabei entstand in glatter Umsetzung ein flüchtiger, heftig riechender, prachtvoll krystallisierter Stoff von der Zusammensetzung $C_4O_2N_4$, als Produkt einer zweifachen Wasserabspaltung. Unsere Vermutung, daß in ihm das noch nicht beschriebene *Dicyanfuroxan* VI vorliege, hat sich bestätigt.

Digitized by Google



VI

Steiner, dem wir mehrere wichtige Arbeiten auf dem Gebiet der Knallsäure verdanken, hat die Liebigsche Fulminursäure der Einwirkung von konz. Schwefelsäure unterworfen.[1]) Dabei gewann er neben vermeintlichem polymeren Nitroacetonitril — das Produkt wurde später von Ulpiani[2]) als Furoxandicarbonamid erkannt — eine flüchtige, stechend riechende Verbindung, die er ohne analytische Belege als *Nitroacetonitril* ansprach und die merkwürdigerweise lange Zeit ohne weitere Prüfung dafür galt. Bei Wiederholung des Steinerschen Versuches konnten wir feststellen, daß sein „Nitroacetonitril" eine ganz andere Zusammensetzung hat, daß es nämlich mit Dicyanfuroxan identisch ist. Damit ist die Reaktion vollkommen aufgeklärt. Man sieht, daß die Fulminursäure auf beiden Seiten des mittelständigen C-Atoms angegriffen wird. Es entstehen nebeneinander Nitroacetamid (1a) und Nitroacetonitril (1b), aus ihnen durch Umlagerung die Hydroxamsäuren (2), weiter durch Wasserabspaltung die Nitriloxyde (3) und durch deren Polymerisation die Furoxane (4):



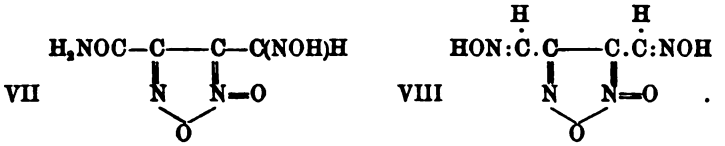
So treten also Fulminursäure und Isocyanilsäure durch das gemeinsame Produkt der Wasserentziehung in unerwartete gegenseitige Beziehung.

In der Konstitutionsfrage ist durch das Auftreten des Dicyanfuroxans ein bedeutender Fortschritt erreicht, die Isocyanilsäure ist als *Furoxanderivat* erkannt. Es liegt noch die Entscheidung offen, ob die beiden Cyangruppen aus Carbonamid- oder aus Aldoxim-gruppen entstanden sind. Das isomere Furoxandicarbonamid, das oben erwähnt wurde, ist auszuschließen, die

[1]) B. 9, 784 (1876). [2]) Gazz. 32 [2], 208 (1902).

Digitized by Google

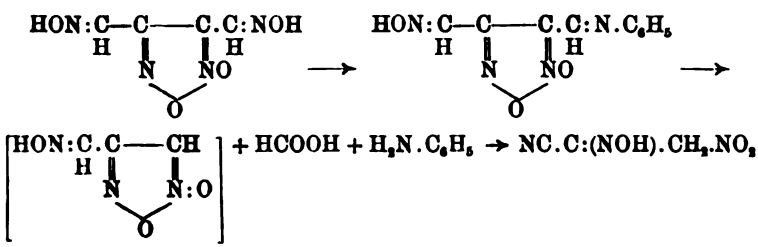
Konstitutionsmöglichkeiten drängen sich zusammen auf die Formeln des Carbonamid-aldoxims VII und des Furoxan-dialdoxims VIII:



Daß 2 Aldoximgruppen im Molekül der Isocyanilsäure enthalten sind, haben wir bewiesen durch Zersetzung der Säure mit konz. Schwefelsäure und Nitrit. Dabei wurde Stickoxydul abgespalten und ein nicht krystallisierender Aldehyd gebildet, der mit *Hydroxylamin* wieder in *Isocyanilsäure* zurückverwandelt wurde und mit Anilin ein *Di-anil* lieferte. Damit steht im Einklang, daß *Furoxandicarbonamid*, auch der Einwirkung von Thionylchlorid unterworfen, in keiner Weise verändert wurde. Auch der Abbau der Isocyanilsäure über das Mono-anil spricht für *zwei* Aldoximgruppen. Die eine ist durch den Eintritt von Anilin an Stelle der Isonitrosogruppe bewiesen; die zweite kann aber keine Carbonamidgruppe sein, weil das Anil durch verdünnte Salzsäure zu einem Nitril, der Cyanmethazonsäure und nicht zu dem entsprechenden Säureamid $H_2NOC.C:(NOH).CH_2.NO_2$ zerlegt wird. Daß die (zweite) Aldoximgruppe aber unter Wasserverlust leicht in die Nitrilgruppe übergehen kann, ist ohne weiteres verständlich.

So kann kaum mehr ein Zweifel darüber bestehen, daß die Isocyanilsäure mit dem *Dioxim des Furoxan-dialdehyds* (VIII) identisch ist; die Zusammenlagerung der vier Knallsäuremoleküle ist aus der Formel leicht ersichtlich.

Der oben herangezogene Abbau über das Anil drückt sich in den nachstehenden Formeln aus:

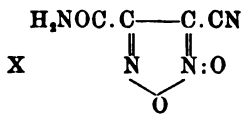
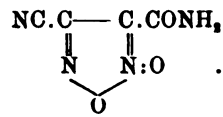


Das eingeklammerte, nicht isolierte Zwischenprodukt erfährt als einseitig nur durch Wasserstoff substituiertes Furoxanderivat eine hydrolytische Ringöffnung, aus der die Nitro- und die Isonitrosogruppe der Cyanmethazonsäure hervorgehen. Gleichzeitig wandelt sich das endständige HON:CH— zur Nitrilgruppe um.

Die Öffnung des Furoxanrings geht bei der Isocyanilsäure selbst schon unter dem Einfluß von Alkalien vor sich. Die *Hydrato-cyanilsäure* kann nur die Konstitution des 1,2,4-Triisonitroso-3-nitrobutans (IX) haben.

IX $H(HON):C.C:(NOH).CHNO_2.C:(NOH)H$
Hydrato-isocyanilsäure

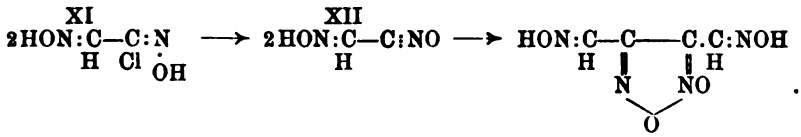
Auch die Struktur der *Anhydro-isocyanilsäure* liegt jetzt eindeutig fest. Sie entsteht bei der milden Einwirkung von Thionylchlorid, auch von Phosphorpentachlorid auf die ätherische Lösung der Isocyanilsäure, also unter Bedingungen, die der Beckmannschen Umlagerung günstig sind. Dabei wird die eine Aldoximgruppe zum Carbonamid umgelagert, während die andere in die Nitrilgruppe übergeht. Die neutrale Anhydroisocyanilsäure ist daher nichts anderes als *Cyan-furoxan-carbonamid* (X).

X  oder 

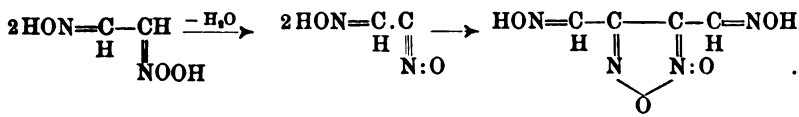
Daß eine weitere Wasserabspaltung zum Dicyan-furoxan nicht durchführbar ist, ist verständlich angesichts des erfolglosen Versuches, das Dicarbonamid des Furoxans zu der analogen Reaktion zu veranlassen.

Schließlich ist es, nach Aufklärung der Konstitution, ohne große Mühe geglückt, die Isocyanilsäure synthetisch darzustellen (gemeinsam mit H. Haussmann). Als wir die *syn*-Form des *Chlorglyoxims* (XI) in ätherischer Lösung vorsichtig mit Natriumbicarbonat umsetzten, trat die typische HCl-Abspaltung der Hxdroxamsäurechloride ein; das intermediär entstehende Nitriloxyd (XII) polymerisierte sich spontan und das Endprodukt war vollkommen identisch mit der Isocyanilsäure.

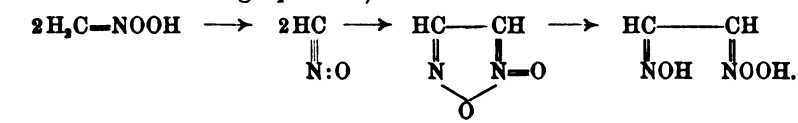
Digitized by Google



Endlich ist neuerdings (mit W. Frank) eine besonders einfache Entstehungsweise der Isocyanilsäure aufgedeckt worden, die sie zu einem ganz leicht erreichbaren Präparat macht. Im Verlauf seiner schönen Untersuchungen über die Methazonsäure beschreibt nämlich W. Steinkopf[1]) ein Anhydrid dieser Säure vom Schmelzp. 168°, das sog. *α-Methazonsäure-anhydrid* $C_4H_4O_4N_4$, das er bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf jene Verbindung erhalten hat. Dieses Anhydrid ist nichts anderes als Isocyanilsäure und der Weg, der zu ihr führt, entspricht durchaus dem obenerwähnten Übergang von Fulminursäure in Furoxan-dicarbonamid und in Dicyanfuroxan,



Durch Verbesserung der Methode können wir das Nitromethan in kürzester Zeit bequem zu 30—40 Proc. in Isocyanilsäure überführen. Die Umwandlung des Nitromethans in Methazonsäure, deren Erklärung bisher Schwierigkeiten bereitet, führen wir übrigens auf eine ganz gleichartige Reaktion zurück. Das einfache Furoxan wird hier, wie an anderen Beispielen schon mehrfach beobachtet ist, hydrolytisch zum Nitro-oxim, eben der Methazonsäure aufgespalten.[2])



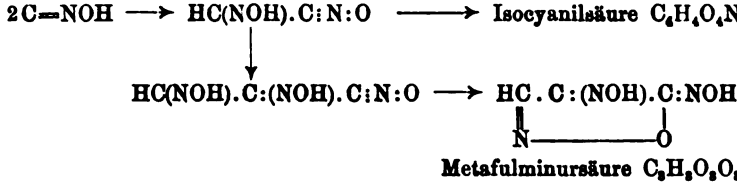
Es kann schließlich nicht zweifelhaft sein, daß auch bei der spontanen Polymerisation der Knallsäure zuerst *Isonitroso-acetonitriloxyd* gebildet wird. Die Geschwindigkeit seiner Polymerisation zu Isocyanilsäure wird aber teilweise überholt durch die

[1]) J. pr. 81, 226 (1910).

[2]) Vgl. dazu die Beziehungen zwischen Isocyanilsäure und Hydratoisocyanilsäure.

Digitized by Google

der Konkurrenzreaktion mit einem weiteren Mol Knallsäure, die zur Metafulminursäure führt:



Damit erscheint der Vorgang der Knallsäure-polymerisation ausreichend geklärt.

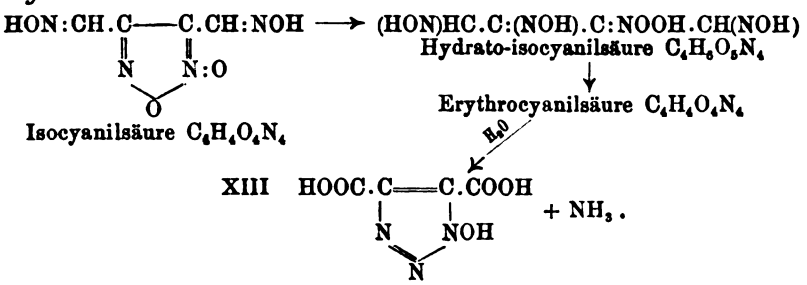
Die Konstitution der Erythro-cyanilsäure.

Als *Erythro-cyanilsäure* bezeichnen wir die Säure, der die durch starke Alkaliwirkung aus der Isocyanilsäure hervorgehenden carminroten Salze angehören. Schon im Jahre 1913 hat A. Baumann die freie Säure als leuchtend rotes krystallinisches Pulver aus den Alkalisalzen rein abgeschieden und seine später bestätigten Analysen geben ihre Zusammensetzung als $C_4H_6O_5N_4$ an. Die Schwierigkeiten, ihre Struktur mit dieser Formel in Einklang zu bringen, haben dann veranlaßt, daß W. Frank sich nochmals eingehend mit der Untersuchung der Säure und ihrer Salze beschäftigt hat. Die Verbindung verliert, längere Zeit im Hochvakuum erwärmt, nicht an Gewicht. Trotzdem ließ sich zeigen, daß sie mit Isocyanilsäure isomer ist, also die Zusammensetzung $C_4H_4O_4N_4$ hat und daß in ihr 1 Mol H_2O als Krystallwasser außerordentlich fest gebunden ist. Aus Methylalkohol krystallisiert Erythro-cyanilsäure nämlich mit 1 Mol des Lösungsmittels und dieses ließ sich, wenn auch langsam, im Vakuum teilweise entfernen. Auch in den prachtvoll krystallisierten Salzen fand sich das Krystallwasser nicht so fest gebunden, wie in der freien Säure. Das *Ammoniumsalz* $C_4H_4O_4N_4.2NH_3$ wurde in reinem Zustand gewonnen und aus seinem Hydrat quantitativ entwässert.

Durch diese Beobachtungen war erklärt, daß wir bei der Molekulargewichtsbestimmung, für die aus Gründen der Löslichkeit *Isochinolin* als neues kryoskopisches Lösungsmittel herangezogen werden mußte, für die Säure in mehreren Bestimmungen die halbe Molekulargröße von $C_4H_6O_5N_4$ gefunden hatten.

Digitized by Google

Eine für die Frage ihrer Konstitution sehr belangreiche Umwandlung der Erythrocyanilsäure hat W. Scherer gefunden. Steigert man die Einwirkung von starkem Alkali bis nahe zur Schmelze, so tritt unter Ammoniakentwicklung allmählich Entfärbung ein. Man findet schließlich die Erythrocyanilsäure zu einem hohen Betrag in N-*Oxytriazol-dicarbonsäure* (XIII) umgelagert. Damit wird die Erythrocyanilsäure als Zwischenprodukt in die radikale Umgruppierung gestellt, die das Molekül der Isocyanilsäure durch Alkalien erfährt. Wir erinnern uns, daß im ersten Stadium aus Isocyanilsäure die oben behandelte *Hydratosäure* auftritt:



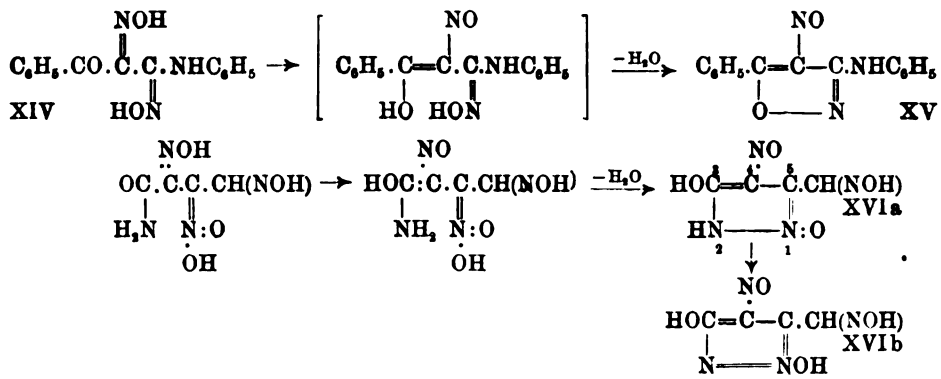
N-Oxytriazol-dicarbonsäure $C_4H_3O_5N_3$

Das Überraschende bei dieser Umgruppierung ist die Tatsache, daß von den vier getrennt stehenden Stickstoffatomen der Isocyanilsäure und Hydrato-isocyanilsäure im Endprodukt drei miteinander verbunden sind. Wir glauben unter Heranziehung nahestehender Reaktionen die Konstitution der Erythrocyanilsäure erschließen und das Gesamtbild der scheinbar sehr verwickelten Umsetzung klären zu können.

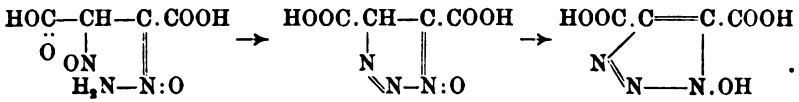
Wieland und Gmelin[1]) haben vor längerer Zeit beim Studium des Abbaus von *Dibenzoylfuroxan* eine Reaktion aufgeklärt, die wir hier zuerst heranziehen müssen. Das Benzoylisonitroso-anilidoxim XIV kondensiert sich unter Wasserabspaltung außerordentlich leicht zu dem cyclischen Nitrosokörper XV. Unter der Annahme, daß eine analoge Umformung auch im vorliegenden Falle statthat, kommen wir zur folgenden Gegenüberstellung, für die wir eine Aldoximgruppe der Hydrato-isocyanilsäure einer vorausgehenden Beckmannschen Umlagerung zu —CO.NH_2 unterwerfen.

[1]) A. 375, 297 (1910).

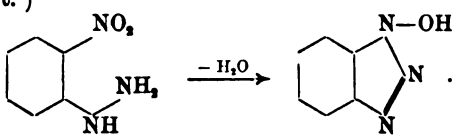
Digitized by Google



Die Erythrocyanilsäure (XVIa oder b) erscheint so als *C-Nitrosoderivat eines N-Oxypyrazols* und ihr ganzes chemisches Verhalten stimmt mit dieser Formulierung vollkommen überein. Dem Übergang zur Oxytriazolcarbonsäure wird diese Ableitung in jeder Weise gerecht. Es wird der Ring zwischen 2 und 3 (XVIa) hydrolytisch geöffnet und erneut unter Wasserabspaltung zwischen gebildeter NH_2- und Nitrosogruppe geschlossen werden. Die in 5 haftende Aldoximgruppe wird über C≡N oder $—CONH_2$ zu Carboxyl werden.



Die Art und Weise, wie wir uns hier die Stickstoff-Dreierreihe entstanden denken, ähnelt der N-Oxytriazolbildung an aromatischen Ringen, wo der heterocyclische Ring des *„Azimidols“* aus o-ständiger NO_2- und $—NH—NH_2$-Gruppe zustande kommt.[1])



Die in dieser Untersuchung mehrfach gemachte Annahme einer Umlagerung von —CH(NOH) zu $—CONH_2$, die an sich schon im ganzen Reaktionsverlauf begründet liegt, findet sich

[1]) Nietzki u. Braunschweig, B. 27, 3381 (1894); Zincke, B. 28, 329 (1895).

Digitized by Google

mehrfach in der Literatur belegt. Als Beispiel sei die ebenfalls durch Einwirkung von Alkali vor sich gehende Isomerisation von *Cyan-nitroacetaldoxim* in *Fulminursäure* angeführt[1]):

$$NC.C.(NOOH).CH(NOH) \longrightarrow HC.C:(NOOH).CO.NH_2$$

Um die wohl beispiellose Verwandelungsfähigkeit der einfachen aliphatischen Stickstoffverbindungen nochmals zu kennzeichnen, genügt der Hinweis, daß Nitromethan allein durch mehrfache, meist durch Alkalien bewirkte Wasserabspaltung in der durch diese Untersuchung festgestellten Reaktionsweise zur Oxytriazoldicarbonsäure umgestaltet wird.

$$4CH_3NO_2 \longrightarrow C_4H_3O_5N_3 + NH_3 + 3H_2O;\ \text{aufgelöst:}$$

$$\underset{\text{Nitromethan}}{4CH_3.NO_2} \xrightarrow{-2H_2O} \underset{\text{Methazonsäure}}{2HC:(NOH).CH_2.NO_2} \xrightarrow{-2H_2O}$$

$$\underset{\text{Iso-cyanilsäure}}{HON:CH[C_2N_2O_2].CH:NOH} \xrightarrow[-NH_3]{+H_2O} HOOC[C_2OHN_3].COOH.$$

Versuchsteil.

Darstellung der Isocyanilsäure durch Polymerisation der Knallsäure[2]) (A. Baumann).

Es werden in mehreren Ansätzen in großen Rundkolben (5 Liter) jeweils 50 g Quecksilber nach Lobry de Bruyn[3]) in Knallquecksilber übergeführt. Die Ausbeute aus jedem Ansatz wird nach gutem Auswaschen, jede für sich in einer mit Gummistopfen[4]) verschließbaren Pulverflasche mit 100 ccm Wasser übergossen; dann trägt man unter Kühlung im Kältegemisch unter ständigem Schütteln, anfangs langsam, dann rascher — Temperatur nicht über 5°! — so lange 4-proc. Natriumamalgam in kleinen Stückchen ein, bis eine Probe der klaren Flüssigkeit mit Schwefelammonium keine Schwarzfärbung mehr zeigt; man braucht 150—200 g Amalgam. Nach dem Abtrennen des Quecksilbers im Scheidetrichter (keinen Glasstopfen!) bringt man die Knallnatriumlösung wieder in Eis, lasse aber nirgends

---

[1]) Hill u. Hale, Am. 29, 255 (1903).

[2]) Diss. A. Baumann, München 1912, S. 43; W. Scherer 1920 (T. H.), S. 10.

[3]) B. 19, 137 (1886).

[4]) Beim Arbeiten mit einem Glasstopfen sind zweimal Explosionen vorgekommen, die wahrscheinlich auf heraufgespritztes, sehr empfindliches Natriumquecksilberfulminat $(Hg(CNO)_4Na_2$ zurückzuführen sind.

Digitized by Google

Rückstände, die eintrocknen können. Jetzt werden 50 ccm farblose konz. Salpetersäure (D. 1,4) in einem Isoliergefäß durch eine kräftige und nachhaltige Kältemischung auf -18° abgekühlt, am besten in einem kleinen Filtrierstutzen; dazu läßt man unter Turbinieren die ebenfalls gut vorgekühlte Natriumfulminatlösung langsam hinzutropfen, wobei die Innentemperatur nicht höher als -10° steigen darf. Bei Bedarf ist die Kältemischung zu erneuern. Die Operation des Eintropfens dauert 1—$1^1/_2$ Stunden. Gewöhnlich scheidet sich schon jetzt ein dicker Brei von Metafulminursäure aus; sicher aber erfolgt die Krystallisation beim weiteren Stehen in der Kältemischung. Nach 2 Stunden wird das hauptsächliche Polymerisationsprodukt abgesaugt; das Filtrat bleibt über Nacht im Eisschrank stehen und läßt dann die Isocyanilsäure in großen wetzsteinförmigen Krystallen, die zu Drusen vereinigt sind, herauskommen. Sie werden mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute übersteigt selten 2 g. Das hellgelbe Rohprodukt ist für weitere Umsetzungen genügend rein und hält sich, im Vakuum an einem kühlen Ort aufbewahrt, mehrere Jahre lang fast unverändert. Es zersetzt sich bei langsamem Erhitzen im Schmelzpunktrohr bei 162°, ist aber keineswegs explosiv. Durch rasches Umkrystallisieren aus heißem Wasser, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, unter Zugabe von etwas Tierkohle, wird die Isocyanilsäure in vollkommen farblosen Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt (unter Zersetzung) je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 170 bis 172° liegt.

0,2027 g Subst.: 0,2076 g CO_2, 0,0419 g H_2O. — 0,1996 g Subst.: 57,4 ccm N (15°, 718 mm).

$C_4H_4O_4N_4$ (172)	Ber. C 27,90	H 2,33	N 32,55
	Gef. „ 27,93	„ 2,31	„ 32,11.

Titration: 1. mit Phenolphthalein. 0,214 g Subst: 15,58 ccm $^n/_{10}$-NaOH, ber. 14,03

2. mit Lackmus. 0,3544 g Subst.: 20,94 ccm $^n/_{10}$-NaOH, ber. 20,64.

Beim kurzen Kochen mit Laugen tritt die rote Farbe der erythro-cyanilsauren Salze auf. Sehr empfindliche Reaktion. Isocyanilsäure wird beim längeren Erhitzen mit Salzsäure gespalten und zwar fand man neben CO_2 und $H_2C_2O_4$ und CNH genau 2 Mol Hydroxylamin und etwas mehr als 1 Mol Ammoniak.

Digitized by Google

Die Reduktionsversuche verliefen sehr wenig übersichtlich. Bei der Hydrierung mit Palladiumschwarz und Wasserstoff in wäßriger und in alkoholischer Lösung entstand ein farbloser krystallisierter Körper vom Schmelzp. 143—145°, der aber nach den Analysen (im Durchschnitt C 28,75, H 4,1, N 28,7) nicht ganz einheitlich war (Scherer).

Isocyanilsäure ist in kaltem Wasser schwer, leichter in Äther, leicht in den Alkoholen, Aceton und in Eisessig löslich, unlöslich in Benzol. Weder ammoniakalische Silberlösung noch Fehlingsche Lösung werden von Isocyanilsäure reduziert. Mit Eisenchlorid gibt sie keine Farbreaktion. Die wäßrige Lösung bleibt auf Zugabe von Silbernitrat klar; setzt man spurenweise Ammoniak zu, so fallen gelbe Flocken, die sich rasch in ein schön krystallisiertes farbloses Silbersalz verwandeln (Reisenegger[1]).

0,1042 g, 0,1755 g Subst.: 0,0528 g, 0,0908 g AgCl.

$C_4H_3O_4N_4Ag$ Ber. Ag 38,71 Gef. Ag 38,18 38,72.

Saures Kaliumsalz (R.). Eine konz. alkoholische Lösung von Isocyanilsäure wird tropfenweise unter Kühlung mit der halb äquivalenten Menge alkoholischen Kalis versetzt. Das farblose saure Salz krystallisiert aus. Mit mehr alkoholischem Kali geht es als normales Salz in Lösung.

0,1687 g Subst.: 0,0372 g K_2SO_4.

$C_4H_3O_4N_4K \cdot C_4H_4O_4N_4$ Ber. K 10,21 Gef. K 9,90.

Dibenzoyl-isocyanilsäure (R.). Zur Lösung der Säure in Pyridin wird unter Kühlung die doppelte Gewichtsmenge Benzoylchlorid gegeben. Das Reaktionsprodukt wird aus Eisessig umkrystallisiert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 181° (u. Zers.).

0,1501, 0,1534 g Subst.: 0,3120, 0,3197 g CO_2, 0,0408, 0,0388 g H_2O. — 0,1431 g Subst.: 19,5 ccm N (16°, 710 mm).

$C_{18}H_{12}O_6N_4$ (380)	Ber. C 56,84	H 3,16	N 14,74
	Gef. „ 56,69, 56,84	„ 3,04, 2,83	„ 14,99.

Diacetyl-isocyanilsäure (Will[2]). Entsteht beim Erwärmen von Isocyanilsäure mit der 3fachen Gewichtsmenge

[1]) Diss. München 1913.

[2]) Diss. München (T. H.) 1923.

Digitized by Google

Rückstände, die eintrocknen können. Jetzt werden 50 ccm farblose konz. Salpetersäure (D. 1,4) in einem Isoliergefäß durch eine kräftige und nachhaltige Kältemischung auf -18^0 abgekühlt, am besten in einem kleinen Filtrierstutzen; dazu läßt man unter Turbinieren die ebenfalls gut vorgekühlte Natriumfulminatlösung langsam hinzutropfen, wobei die Innentemperatur nicht höher als -10^0 steigen darf. Bei Bedarf ist die Kältemischung zu erneuern. Die Operation des Eintropfens dauert 1—$1^1/_2$ Stunden. Gewöhnlich scheidet sich schon jetzt ein dicker Brei von Metafulminursäure aus; sicher aber erfolgt die Krystallisation beim weiteren Stehen in der Kältemischung. Nach 2 Stunden wird das hauptsächliche Polymerisationsprodukt abgesaugt; das Filtrat bleibt über Nacht im Eisschrank stehen und läßt dann die Isocyanilsäure in großen wetzsteinförmigen Krystallen, die zu Drusen vereinigt sind, herauskommen. Sie werden mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute übersteigt selten 2 g. Das hellgelbe Rohprodukt ist für weitere Umsetzungen genügend rein und hält sich, im Vakuum an einem kühlen Ort aufbewahrt, mehrere Jahre lang fast unverändert. Es zersetzt sich bei langsamem Erhitzen im Schmelzpunktrohr bei 162^0, ist aber keineswegs explosiv. Durch rasches Umkrystallisieren aus heißem Wasser, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, unter Zugabe von etwas Tierkohle, wird die Isocyanilsäure in vollkommen farblosen Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt (unter Zersetzung) je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 170 bis 172^0 liegt.

0,2027 g Subst.: 0,2076 g CO_2, 0,0419 g H_2O. — 0,1996 g Subst.: 57,4 ccm N (15^0, 718 mm).

$C_4H_4O_4N_4$ (172)	Ber. C 27,90	H 2,33	N 32,55
	Gef. „ 27,93	„ 2,31	„ 32,11.

Titration: 1. mit Phenolphthalein. 0,214 g Subst: 15,58 ccm $^n/_{10}$-NaOH, ber. 14,03

2. mit Lackmus. 0,3544 g Subst.: 20,94 ccm $^n/_{10}$-NaOH, ber. 20,64.

Beim kurzen Kochen mit Laugen tritt die rote Farbe der erythro-cyanilsauren Salze auf. Sehr empfindliche Reaktion. Isocyanilsäure wird beim längeren Erhitzen mit Salzsäure gespalten und zwar fand man neben CO_2 und $H_2C_2O_4$ und CNH genau 2 Mol Hydroxylamin und etwas mehr als 1 Mol Ammoniak.

Digitized by Google

Die Reduktionsversuche verliefen sehr wenig übersichtlich. Bei der Hydrierung mit Palladiumschwarz und Wasserstoff in wäßriger und in alkoholischer Lösung entstand ein farbloser krystallisierter Körper vom Schmelzp. 143—145°, der aber nach den Analysen (im Durchschnitt C 28,75, H 4,1, N 28,7) nicht ganz einheitlich war (Scherer).

Isocyanilsäure ist in kaltem Wasser schwer, leichter in Äther, leicht in den Alkoholen, Aceton und in Eisessig löslich, unlöslich in Benzol. Weder ammoniakalische Silberlösung noch Fehlingsche Lösung werden von Isocyanilsäure reduziert. Mit Eisenchlorid gibt sie keine Farbreaktion. Die wäßrige Lösung bleibt auf Zugabe von Silbernitrat klar; setzt man spurenweise Ammoniak zu, so fallen gelbe Flocken, die sich rasch in ein schön krystallisiertes farbloses Silbersalz verwandeln (Reisenegger[1]).

0,1042 g, 0,1755 g Subst.: 0,0528 g, 0,0908 g AgCl.

$C_4H_3O_4N_4Ag$ Ber. Ag 38,71 Gef. Ag 38,13 38,72.

Saures Kaliumsalz (R.). Eine konz. alkoholische Lösung von Isocyanilsäure wird tropfenweise unter Kühlung mit der halb äquivalenten Menge alkoholischen Kalis versetzt. Das farblose saure Salz krystallisiert aus. Mit mehr alkoholischem Kali geht es als normales Salz in Lösung.

0,1687 g Subst.: 0,0372 g K_2SO_4.

$C_4H_3O_4N_4K \cdot C_4H_4O_4N_4$ Ber. K 10,21 Gef. K 9,90.

Dibenzoyl-isocyanilsäure (R.). Zur Lösung der Säure in Pyridin wird unter Kühlung die doppelte Gewichtsmenge Benzoylchlorid gegeben. Das Reaktionsprodukt wird aus Eisessig umkrystallisiert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 181° (u. Zers.).

0,1501, 0,1534 g Subst.: 0,3120, 0,3197 g CO_2, 0,0408, 0,0388 g H_2O. — 0,1431 g Subst.: 19,5 ccm N (16°, 710 mm).

$C_{18}H_{12}O_6N_4$ (380)	Ber.	C 56,84	H 3,16	N 14,74
	Gef.	„ 56,69, 56,84	„ 3,04, 2,83	„ 14,99.

Diacetyl-isocyanilsäure (Will[2]). Entsteht beim Erwärmen von Isocyanilsäure mit der 3fachen Gewichtsmenge

[1]) Diss. München 1913.

[2]) Diss. München (T. H.) 1923.

Digitized by Google

Essigsäureanhydrid auf 60°. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Produkt farblose Nadeln vom Schmelzp. 134°.

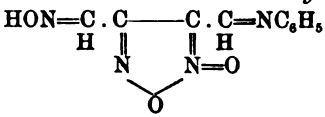
1,970 mg Subst.: 0,38 ccm N (22°, 743 mm).

$C_8H_6O_6N_4$ Ber. N 21,87 Gef. N 21,82.

In kalten Alkalien ebenso wie die Benzoylverbindung unlöslich. Beim Kochen mit starker Lauge entsteht das rote Alkalisalz; durch Erhitzen mit Salzsäure wird Isocyanilsäure zurückgebildet.

Isocyanilsäure und Anilin (J. Thiele[1]).

Aniloxim des Furoxan-di-aldehyds



1 g Säure wird in der 15fachen Menge Wasser suspendiert, auf dem Wasserbad erwärmt; zu der heißen, nicht vollständigen Lösung fügt man die Lösung von 3 g salzsaurem Anilin in wenig Wasser und erhitzt das Ganze unter kräftigem Umschütteln über freier Flamme, bis Lösung eingetreten ist. Bald darauf scheidet sich das Reaktionsprodukt in gelben krystallisierten Flocken aus. Man läßt noch 20 Minuten lang auf dem Wasserbad stehen und saugt nach dem Erkalten den in reichlicher Menge entstandenen Körper ab. Im dunkelroten Filtrat läßt sich *Hydroxylamin* nachweisen. Das Aniloxim krystallisiert aus Alkohol in prächtigen, grünstichig gelben verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 119°.

0,1558 g Subst.: 0,2976 g CO_2, 0,0529 g H_2O. — 0,1606, 0,1572 g Subst.: 31,5 (20°, 718 mm), 34,8 (20°, 716 mm) ccm N.

$C_{10}H_8O_3N_4$ (230) Ber. C 51,72 H 3,44 N 24,14

Gef. „ 52,11 „ 3,80 „ 24,05 24,21.

Löslichkeit: in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in Äther leicht löslich.

Die Verbindung ist unter Veränderung (siehe weiter unten) in Alkalien löslich, von Säuren wird sie nicht aufgenommen. Die rote Farbreaktion der Isocyanilsäure mit starkem Alkali tritt nicht mehr ein. Beachtenswert ist die bathochrome Wirkung der Anilgruppe.

[1]) Diss. München (T. H.) 1921.

Digitized by Google

Das analoge *Phenylhydrazon* wird in gleicher Weise dargestellt. Es ist viel schwerer zu reinigen. Das trockne Rohprodukt wurde zuerst mit wenig eiskaltem Äther verrieben, dann abgesaugt und aus Alkohol, dem bis zur beginnenden Trübung Wasser zugesetzt wurde, umkrystallisiert. Rotbraune Krystalle vom Schmelzp. 173° (unter Zersetzung).

0,2086 g Subst.: 0,3778 g CO_2, 0,0792 g H_2O. — 0,1326 g Subst.: 34,0 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{10}H_9O_3N_5$	Ber. C 48,58	H 3,64	N 28,34
	Gef. „ 49,41	„ 4,24	„ 27,73.

Umlagerung des Aniloxims.

Die Lösung des Aniloxims in warmem absoluten Alkohol wird bis zur alkalischen Reaktion mit alkoholischem Natron versetzt. Die Abscheidung des gelben Natriumsalzes wird durch Zugabe von etwas absolutem Äther vermehrt. Dann saugt man ab, ohne Luft durch das leicht verschmierende Salz treten zu lassen, wäscht mit Alkohol–Äther 1:1, löst in Wasser und fällt die Säure mit verdünnter Salzsäure. Die mit dem Aniloxim isomere Verbindung wird aus Aceton bei vorsichtiger Verdünnung der Lösung mit Wasser nach einigem Stehen krystallisiert erhalten. Gelbe Krystalle vom Schmelzp. 145° (unter lebhafter Zersetzung).

0,1360 g Subst.: 0,2578 g CO_2, 0,0508 g H_2O. — 0,1304 g Subst.: 28,8 ccm N (19°, 725 mm).

$C_{10}H_8O_3N_4$	Ber. C 51,72	H 3,44	N 24,14
	Gef. „ 51,70	„ 4,18	„ 23,95.

Das Verhalten des Körpers macht eine sterische Isomerie wenig wahrscheinlich. Wir glauben, daß hier der Furoxanring geöffnet ist und daß das Umlagerungsprodukt vielleicht die Konstitution $NC\cdot C:(NOH)\cdot C:(NOOH)\cdot CH:(NC_6H_5)$ hat.

Die Spaltung des Aniloxims durch Salzsäure. Cyanmethazonsäure (IV, S. 10).

Das Aniloxim $C_{10}H_8O_3N_4$ wird in Anteilen von je 1 g mit etwa 20 ccm 2n-Salzsäure am absteigenden Kühler gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten ist (etwa 1 Stunde); das abdampfende Wasser wird von Zeit zu Zeit erneuert. Dann äthert man Kolbeninhalt und Destillat mehrere Male aus, trocknet mit $CaCl_2$ und destilliert den Rückstand vom Äther — der Äther muß zum Schluß im Vakuum entfernt werden — bei niederem

Digitized by Google

Druck. Das Öl siedet unter 1 mm Druck bei einer Badtemperatur von 70° konstant und fast restlos über. Die Ausbeute beträgt 50—60 Proc. der Theorie.

0,3226 g Subst.: 0,3344 g CO_2, 0,0750 g H_2O. — 0,1894 g Subst.: 55,5 ccm N (20°, 723 mm).

$C_3H_3O_3N_3$ (129)	Ber. C 27,91	H 2,32	N 32,56
	Gef. „ 28,29	„ 2,60	„ 32,84.

Titration. 0,3296 g Subst.: 5,89 ccm $^n/_2$-NaOH, ber. für 1 Äquivalent 5,1 ccm.

Die farblose Substanz bildet ein ziemlich leicht bewegliches Öl von schwach ätherartigem Geruch, der etwas an den von Nitromethan erinnert. Die Löslichkeit in Wasser ist bedeutend. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus und Congo sauer und gibt mit Eisen-3-chlorid keine Farbreaktion. Diese tritt jedoch schön rot in *alkoholischer* Lösung auf, verschwindet aber mit einer Spur Salzsäure augenblicklich.

Leitet man in die absolut ätherische Lösung unter Eiskühlung trocknes Ammoniakgas ein, so fällt ein flockiges *Ammoniumsalz* aus, das aus Alkohol in schönen farblosen Nadeln vom Zersetzungspunkt 124° umkrystallisiert werden kann. In Wasser löst es sich spielend und gibt in dieser Lösung eine tiefrote Eisenchloridreaktion, die aber sofort wieder von selbst verschwindet. Offenbar ist die aci-Nitroform am Gleichgewicht in Wasser sehr wenig beteiligt.

0,1884 g Subst.: 0,1678 g CO_2, 0,0724 g H_2O. — 0,1252 g Subst.: 43,0 ccm N (19°, 727 mm).

$C_3H_3O_3N_3.NH_3$ (146)	Ber. C 24,66	H 4,11	N 38,35
	Gef. „ 24,30	„ 4,30	„ 36,30.

Kuppelung mit Diazoniumchlorid. Versetzt man die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes nach Zugabe von Natriumacetat mit einem kleinen Überschuß diazotierten Anilins, so fallen sofort gelbe Flocken, die, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 128° (unter Zersetzung) bilden; es ist das Phenylhydrazon der Konstitution $NC.C:(NOH).C:(N.NHC_6H_5).NO_2$ entstanden.

0,2178 g Subst.: 0,3720 g CO_2, 0,0550 g H_2O. — 0,1530 g Subst.: 40,7 ccm N (20°, 742 mm).

$C_9H_7O_3N_5$ (233)	Ber. C 46,35	H 3,00	N 30,04
	Gef. „ 46,60	„ 2,92	„ 30,13.

Digitized by Google

In Wasser schwer, in kaltem Alkohol leichter, in Äther und heißem Alkohol leicht löslich. Von Alkalien und von konz. Schwefelsäure wird die Verbindung mit roter Farbe aufgenommen. Durch den Übergang in die Salzform wird das Phenylhydrazon grundlegend verändert. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt nämlich eine isomere Säure, die aus Alkohol in kleinen gelbgrünen Nädelchen vom Schmelzp. 209° (unter Zersetzung) krystallisiert.

0,1716 g Subst.: 0,2924 g CO_2, 0,0510 g H_2O.

$C_9H_7O_3N_5$	Ber. C 46,35	H 3,00
	Gef. „ 46,48	„ 3,32.

Dieses Isomere entsteht direkt, wenn man Cyanmethazonsäure in alkalischer Lösung mit Phenyldiazoniumchlorid kuppelt. Der Frage, welcher Art diese Isomerie sei, sind wir nicht näher nachgegangen.

Fulminursäure läßt sich als sekundärer Nitrokörper mit Diazobenzol nicht kuppeln.

Weitere Reaktionen der Cyanmethazonsäure. Ließ man zur wäßrigen Lösung der Säure (1 g) unter Kühlung gesättigtes Bromwasser tropfen, so wurden 127 ccm davon verbraucht, bis die Bromfarbe bestehen blieb; das sind 6 Atome Brom. Die stechend riechende Lösung wurde ausgeäthert. Das Gewicht des Rückstandes (1,9 g) deutete an, daß 2 At. Brom aufgenommen waren. Das mit Wasserdampf übergetriebene Öl enthielt nach dem Entfernen des zur Extraktion benutzten Äthers direkt analysiert 52,95 Proc. Brom, während sich für $C_3HO_3N_3Br_2$ 55,74 Proc. berechnen. Wir begnügten uns damit, festgestellt zu haben, daß das neue Isomere der Fulminursäure mit Brom anders reagiert als diese, die zu Dibrom-nitroacetonitril aufgespalten wird.

Versetzt man die Lösung der Cyan-methazonsäure mit einem Tropfen Nitritlösung und säuert unter Eiskühlung an, so tritt eine intensive Blaufärbung auf; die blaue Verbindung löst sich in Alkalien wieder mit roter Farbe und beim Ansäuern kehrt das Blau zurück. Man könnte dieses Reaktionsprodukt, das wir nicht näher untersucht haben, für ein Pseudonitrol und damit die Cyanmethazonsäure für die Verbindung NC.C:(NOOH).C:(NOH)H halten, die übrigens bekannt ist (Hill und Hale) und ganz andere Eigenschaften hat, wenn nicht die vorstehend angeführten Reaktionen entschieden dagegen sprächen.

Hydrato-isocyanilsäure $C_4H_6O_5N_4$ (IX).

Diese Verbindung entsteht leicht, wenn man Isocyanilsäure in der Kälte mit schwachem Alkali behandelt. Baumann hat sie zuerst beobachtet, als er, auf dem Weg zur Isofulminursäure, Formylchloridoxim HC:(NOH)Cl mit Ammoniak zusammenbrachte.[1]) Dabei entsteht Knallsäure, die sich teils zu Metafulminursäure, teils zu Isocyanilsäure polymerisiert. Die kleinen

[1]) A. **392**, 202 (1912).

Digitized by Google

Mengen der letzteren werden, wie dann von Reisenegger gefunden wurde, unter Wasseraufnahme weiter verändert. Fein gepulverte Isocyanilsäure wird mit der 10fachen Menge konz. Ammoniaks in einer verschlossenen Flasche unter häufigem Durchschütteln 3 Tage stehen gelassen. Das gelbe ausgeschiedene Ammoniumsalz der Hydrato-isocyanilsäure wird nun abgesaugt und mit verdünntem Ammoniak gewaschen. Das Filtrat scheidet beim Verdunsten in offener Schale noch weitere Mengen des Salzes aus, die man mit der ersten Krystallisation verarbeitet. Aus dem Rest der Mutterlauge krystallisiert schließlich in weit geringerer Menge in großen Krystallen das farblose Salz der *Metacyanilsäure* aus, von dem weiter unten die Rede ist. Das gelbe Ammoniumsalz liefert beim Verreiben mit verdünnter Salzsäure die freie Säure, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus heißem Wasser, in dem sie sich schwerer löst als Isocyanilsäure, in farblosen — meist schwach rosa oder gelblich gefärbten — perlmutterglänzenden Schuppen vom Schmelzp. 187° (unter lebhafter Verpuffung) erhalten wird.

0,1835 g Subst.: 0,1719 g CO_2, 0,0487 g H_2O. — 0,1159 g Subst.: 31,2 ccm N (20°, 719 mm) (Baumann). — 0,1802 g Subst.: 0,1690 g CO_2, 0,0460 g H_2O. — 0,1174 g Subst.: 31,4 ccm N (17°, 721 mm). — 0,1417 g Subst.: 37,6 ccm N (17°, 722 mm) (Reisenegger).

$C_4H_6O_5N_4$ (190)							
Ber. C 25,25		H 3,16		N 29,47			
Gef. „ 25,55	25,58	„ 2,96	2,87	„ 29,67	29,78	29,59.	

Hydrato-isocyanilsäure wird beim Kochen mit Alkalien in gleicher Weise wie Isocyanilsäure in das tiefrote Salz der Erythro-cyanilsäure übergeführt. Im Gegensatz zur Mutter-substanz gibt sie mit Eisen-3-chlorid eine tief braunrote Farbreaktion (aci-Nitrogruppe!), die gegen wenig Salzsäure vergänglich ist. Am Licht färbt sich die Säure braun. Die wäßrige Lösung ist, gleich der der Salze, gelb gefärbt. Mit Silbernitrat entsteht ein orangegelbes, in Ammoniak lösliches Silbersalz; diese Lösung schwärzt sich beim Kochen. Die Säure $C_4H_6O_5N_4$ reagiert nicht mit Bromwasser, ebensowenig kuppelt sie mit Phenyldiazoniumchlorid und unterscheidet sich durch diese negativen Reaktionen scharf von der Cyan-methazonsäure, die wir deshalb als primäre Nitroverbindung auffassen. Hydrato-isocyanilsäure entsteht auch, wenn man die Lösung von Isocyanil-

Digitized by Google

säure in 2 Mol KOH einen Tag lang stehen läßt. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird sie unter Wasserabspaltung in die

Epicyanilsäure $C_4H_4O_4N_4$

umgelagert. Man übergießt das gelbe Ammoniumsalz mit der 10 fachen Menge etwa 5 n-Salzsäure und kocht einige Minuten lang auf. Beim Einengen der Lösung im Vakuum krystallisiert dann die neue Säure in farblosen Prismen aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmilzt sie unter Verpuffung bei 162° (Reisenegger).

0,0913 g Subst.: 0,0924 g CO_2, 0,0225 g H_2O. — 0,0786 g Subst.: 23,0 ccm N (18°, 712 mm).

$C_4H_4O_4N_4$	Ber.	C 27,90	H 2,33	N 32,55
	Gef.	„ 27,60	„ 2,76	„ 32,07.

Die typische Farbreaktion der Isocyanilsäure tritt bei der neuen, isomeren Säure *nicht* mehr ein. Mit Eisenchlorid gibt sie eine rote Farbreaktion, ein Zeichen, daß die aci-Nitrogruppe noch im Molekül enthalten ist. Außer ihr muß noch eine weitere saure Gruppe, wohl eine Oximgruppe, vorhanden sein, da bei der Titration mehr als 1 Äquivalent Alkali verbraucht wird.

0,0790 g Subst.: 5,29 ccm $^n/_{10}$-NaOH, ber. 4,6 ccm.

Die Versuche zur Konstitutionsermittlung haben noch keinen Erfolg gehabt.

Meta-cyanilsäure $C_4H_4O_4N_4$ (Reisenegger).

Dieser Säure liegt das farblose Ammoniumsalz zugrunde, das bei der Einwirkung von konz. Ammoniak neben dem gelben der Hydratsäure entsteht. Es ist im rohen Zustand braun gefärbt und wird von den Resten der Mutterlauge auf Ton befreit. Aus wenig Wasser umkrystallisiert, schmilzt es nach vorheriger Bräunung bei 147° (unter Zersetzung). Das schwer lösliche Silbersalz ist citronengelb gefärbt und schwärzt sich in wäßriger Suspension bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad, rascher nach Lösung in Ammoniak. Die aus dem reinen Salz durch Mineralsäure frei gemachte Säure fällt als Öl, das beim Reiben erstarrt und große farblose Tafeln bildet. Der Schmelzpunkt liegt bei 70°, beim weiteren Erhitzen beginnt erst gegen 143° die Zersetzung unter Blasenbildung.

Digitized by Google

0,1002 g Subst.: 0,1031 g CO_2, 0,0218 g H_2O. — 0,0990 g Subst.: 30,6 ccm N (17°, 714 mm).

$C_4H_4O_4N_4$	Ber. C 27,90	H 2,33	N 32,55
	Gef. „ 28,06	„ 2,43	„ 32,67.

Die Säure ist, im Gegensatz zu den anderen hier behandelten Säuren, in allen organischen Lösungsmitteln, selbst in Petroläther spielend leicht löslich. Sie erinnert darin und in vielen Reaktionen an die Cyan-methazonsäure. Wie diese gibt sie keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. Dagegen färbt sich die wäßrige Lösung ihres Ammoniumsalzes (wie dort) mit $FeCl_3$ tief rot, um fast sofort wieder die Farbe zu verlieren. J. Thiele hat weiter festgestellt, daß Meta-cyanilsäure auch mit Diazobenzol kuppelt. Die mit Diazolösung versetzte Lösung des NH_4-Salzes läßt auf Zugabe von Natriumacetat gelbe Flocken ausfallen, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 143° (unter Zersetzung) schmelzen.

0,1526 g Subst.: 41,0 ccm N (21°, 743 mm).

$C_{10}H_8O_4N_6$	Ber. N 30,43	Gef. N 30,38.

Schließlich wurde auch noch gefunden (Thiele), daß die Meta-cyanilsäure beim Erhitzen der Isocyanilsäure mit Barytwasser als gut krystallisiertes Bariumsalz direkt gewonnen werden kann; diese Reaktion stellt die beste präparative Methode der Gewinnung der Säure dar. Da der erste Eingriff von Alkalien die Isocyanilsäure zur Hydratsäure aufspaltet, so muß die Meta-cyanilsäure ein Umwandlungsprodukt dieser zweiten Säure sein. Die Kuppelungsreaktion deutet eine primäre Nitrogruppe an; es fehlt aber jede Erklärung für das Auftreten einer solchen. An sich würden wir eine Konstitution HC:(NOH).C:(NOH).$CH(NO_2)$.CN dem ganzen Charakter der Säure nach für wahrscheinlich halten. Die Farbreaktion mit starkem Alkali bleibt auch hier aus.

2 g Isocyanilsäure werden — unter Ausschluß von Luft-Kohlensäure — mit 60 ccm kalt gesättigter Ätzbarytlösung gekocht; die anfänglich klare gelbe Lösung scheidet nach und nach kaum gefärbtes, in kleinen Wärzchen krystallisierendes Salz aus, das nach beendeter Reaktion heiß abgesaugt wird.

0,2108 g Subst.: 0,1018 g $BaSO_4$.

$(C_4H_3O_4N_4)_2Ba$	Ber. Ba 28,65	Gef. Ba 28,42.

Digitized by Google

Durch Zersetzung mit Salzsäure wird die Säure, wie oben, ölig abgeschieden. Beim Verdunsten der Ätherlösung hinterbleibt sie in zentimeterlangen flachen Prismen vom angegebenen Schmelzpunkt. Das aus der trocknen Ätherlösung durch Ammoniakgas flockig gefällte Ammoniumsalz zersetzte sich, aus wenig Wasser umkrystallisiert, bei 150° (nach Reisenegger 147°) und war mit dem zuerst gewonnenen vollkommen identisch.

0,1568 g Subst.: 51,3 ccm N (21°, 743 mm).

$C_4H_4O_4N_4.NH_3$ Ber. N 37,03 Gef. N 36,99.

Isocyanilsäure und Thionylchlorid.

Anhydro-isocyanilsäure (X) (*Cyanfuroxan-carbonamid*) (J. Will).

2 g Isocyanilsäure werden mit einigen Kubikzentimetern Thionylchlorid (nach E. Besthorn[1]) über Chinolin destilliert) übergossen und auf dem gelinde siedenden Wasserbad unter stetem Umschütteln erwärmt. Unter HCl- und SO_2-Entwicklung tritt nach und nach Lösung ein. Das überschüssige Thionylchlorid wird jetzt im Vakuumexsiccator über Ätzkali vollkommen weggesaugt. Die in braune Schmieren eingebettete Krystallmasse digeriert man im Kölbchen mehrmals mit einem Gemisch von absolutem Äther–Petroläther 1:1 und saugt dann ab. Der gut krystallisierte Rückstand wird aus wenig Wasser, unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisiert. Um die Substanz ganz farblos zu erhalten, muß diese Operation meist wiederholt werden. Anhydro-isocyanilsäure krystallisiert in schönen breiten Nadeln vom Schmelzp. 187° (unter Zersetzung). Ausbeute im Durchschnitt, aber wechselnd 0,3 g = 20 Proc. d. Th.

6,627, 6,580 mg Subst.: 7,463, 7,430 mg CO_2, 0,88, 0,732 mg H_2O. — 0,997, 2,245 mg Subst.: 0,318 (17°, 744 mm), 0,72 (21°, 745 mm) ccm N.

$C_4H_2O_2N_4$ (154)	Ber. C 31,16	H 1,29	N 36,36
	Gef. „ 30,72, 30,80	„ 1,48, 1,24	„ 36,78, 36,50.

In kaltem Wasser schwer, in heißem sehr leicht löslich, spielend in Alkohol, leicht in Äther. Die wäßrige Lösung der Substanz reagiert vollkommen neutral, zugesetztes Phenolphthalein wird durch *einen* Tropfen $^n/_{10}$-NaOH gefärbt. Beim Erwärmen der Lösung verschwindet die Farbe; es werden in der Wärme, wobei Aufspaltung eintritt, ziemlich genau 2 Mole Alkali verbraucht. Mit Eisenchlorid gibt die reine Verbindung

[1]) B. 41, 2003 (1908).

Digitized by Google

keine Farbreaktion, ebenso bleibt die Umwandlung in das rote Alkalisalz aus.

Beim Kochen einer gewogenen Menge Anhydro-isocyanilsäure mit 3 Mol n-NaOH wurde genau 1 Mol Ammoniak abgespalten, daneben kein ganzes Mol CO_2, sondern nur 60 Proc. dieser Menge; ebensoviel mit Barytwasser. Die Zersetzung verläuft also nicht einheitlich, und es wurden aus der alkalischen Lösung auch zwei krystallisierte Säuren isoliert, eine vom Schmelzp. 191° (Zersetzung) und eine zweite vom Zersetzungsp. 158°, die ein sehr schön krystallisiertes, in heißem Wasser leicht lösliches Baryumsalz gibt.

Die Ausbeute an Anhydro-isocyanilsäure ließ sich verbessern, indem 2 g feingepulverte Isocyanilsäure, in 50 ccm absolutem Äther gelöst, mit 2,5 g PCl_5 unter Eiskühlung so lange geschüttelt wurden, bis eine Probe der Ätherlösung beim Kochen mit Kalilauge die rote Farbreaktion mit Alkalien nicht mehr gab. Man setzte etwas Eis und dann Wasser zu und schüttelte zur Zersetzung des Phosphoroxychlorids einige Zeit auf der Maschine. Der Äther hinterließ nach dem Verdunsten im Exsiccator 0,6 g fast reine Anhydrosäure (W. Haussmann).

Dicyan-furoxan (VI) (H. Haussmann).

2 g Isocyanilsäure wurden in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Kühlrohr mit 5 ccm reinem Thionylchlorid übergossen und 5 Minuten lang auf dem *lebhaft* siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit war fast alles gelöst. Man entfernte das Thionylchlorid im Vakuumexsiccator, der neben konz. Schwefelsäure angefeuchtetes Ätzkali enthielt, und unterwarf den mit wenig Krystallen durchsetzten Rückstand der Wasserdampfdestillation. Schon mit den ersten Tropfen Wasser kondensierte sich der äußerst flüchtige Bestandteil zu großen farblosen Krystallen. Als alles übergegangen und das Produkt vollkommen erstarrt war, wurde es nach dem Absaugen auf Ton im nicht evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Schmelzp. 42°. Ausbeute 30—40 Proc. d. Th.

0,1334 g Subst.: 0,1732 g CO_2, 0,0016 g H_2O. — 0,1142 g Subst.: 40,85 ccm N (16°, 744 mm). — 0,0140 g Subst. in 0,1039 g Campher senkten dessen Schmelzpunkt um 38°.

$C_4O_2N_4$ (136)	Ber.	C 35,29	H 0,0	N 41,18	Mol.-Gew.	136
	Gef.	„ 35,41	„ 0,13	„ 41,35	„	142.

Digitized by Google

Dicyanfuroxan ist in Wasser kaum, in allen organischen Lösungsmitteln aber spielend löslich. Es ist außerordentlich flüchtig und reizt die Augen und Atmungsorgane. Bei etwa 200° siedet es unzersetzt. Am Kupferdraht verbrennt es mit starkem Glanz. Seine große Resistenz gegen chemische Einwirkung ist bemerkenswert. Nur beim Erhitzen mit Alkalien wird es langsam unter NH_3- und CO_2-Abspaltung verändert.

Die Darstellung von Dicyan-furoxan nach Steiner aus Fulminursäure. 20 g fulminursaures Ammonium wurden in einem Destillierkolben von 500 ccm Inhalt mit 60 ccm konz. Schwefelsäure übergossen und das Gemisch im Sandbad unter Umschütteln langsam erwärmt. Mit einem Male setzte eine äußerst stürmische Reaktion unter heftigem Aufschäumen ein, wobei ein Teil des von Steiner für Nitro-acetonitril gehaltenen Reaktionsprodukts durch den angeschlossenen Kühler in der gekühlten Vorlage kondensiert wurde. Es war in jeder Hinsicht mit Dicyanfuroxan identisch. Die Mischung mit dem aus Isocyanilsäure gewonnenen Präparat schmolz wie dieses bei 42°.

1,572 mg Subst.: 0,567 ccm N (18°, 752 mm).

$C_4O_2N_4$ Ber. N 41,18 Gef. N 41,05.

Aus *Furoxandicarbonamid* ließ sich weder durch $SOCl_2$, PCl_5 noch durch Phosphorpentoxyd oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure das durch seinen Geruch leicht kenntliche Dinitril auch nur in Spuren erhalten.

Auch die Einwirkung von Kaliumcyanid auf *Dibromfuroxan*, die sehr heftig verläuft, ebensowenig die von Blausäure, direkt oder in Pyridin, führten zur beabsichtigten Synthese. Ebenso schlugen mehrere Versuche, vom Steinkopfschen Cyan-formhydroxamsäurechlorid durch vorsichtige Abspaltung von HCl zum Ziel zu kommen, fehl.

$$2\,NC.C:(NOH)Cl \xrightarrow{-2HCl} 2\,NC.C{:}N{:}O \longrightarrow \text{Dicyanfuroxan}.$$

Furoxan-dialdehyd.

Während Isocyanilsäure, in konz. Schwefelsäure gelöst, nach Stunden durch Zusatz von Wasser wieder unverändert ausgeschieden wird, werden durch salpetrige Säure in dieser Lösung die beiden Isonitrosogruppen als Stickoxydul abgespalten und der dem Dialdoxim zugehörige Dialdehyd gebildet.

1 g Isocyanilsäure wird in 10 ccm konz. Schwefelsäure durch anhaltendes Reiben in Lösung gebracht. Dann trägt

Digitized by Google

man in kleinen Anteilen 2 g feingepulvertes Natriumnitrit ein und läßt dabei die Temperatur bis auf 30° steigen. Die Reaktion ist von lebhafter Gasentwicklung (N_2O) begleitet. Zum Schluß läßt man noch $^1/_2$ Stunde lang stehen und gießt die Lösung jetzt langsam auf die 3fache Menge Eis, die sich in einem Becherglas befindet.

Aus der von wenigen Flocken abfiltrierten gelben Lösung werden die Stickoxyde im Vakuum entfernt, hierauf äthert man sie 2—3mal aus und schüttelt die Ätherlösung ganz vorsichtig mit Bicarbonatlösung aus, bis zu dem Augenblick, wo diese sich zu färben beginnt. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wird der Äther — zuletzt im Vakuum — abgedampft. Es hinterbleibt ein hellgelber Sirup, der nicht zum Krystallisieren zu bringen war, in dem aber der fast reine Dialdehyd des Furoxans vorliegt. Eine Probe, in Wasser gelöst, gibt intensive Farbreaktion mit fuchsinschwefliger Säure. Die Bildung der roten Salze beim Kochen mit Alkalien tritt nicht mehr ein; es ist also keine Spur von Isocyanilsäure mehr in dem Rückstand enthalten.

Rückbildung von Isocyanilsäure. Eine konz. Lösung des Dialdehyds wurde mit der Lösung von 1 g Hydroxylamin in 3 ccm Wasser versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkler und beim Reiben mit dem Glasstab setzte reichliche Krystallisation ein. Der ausgeschiedene Körper wurde nach kurzem Stehen abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Er schmolz bei 168° (unter Zersetzung) wie ein Gemisch mit Isocyanilsäure und gab wie diese die charakteristische Rotfärbung beim Kochen mit Kalilauge.

2,189 mg Subst.: 0,650 ccm N (20°, 737 mm).

$C_4H_4O_4N_4$ Ber. N 32,56 Gef. N 32,85.

Dianil des Furoxan-dialdehyds. Der aus 0,5 g Isocyanilsäure wie oben dargestellte Dialdehyd wurde unter Kühlung mit einer Lösung von 0,6 g Anilin in 3 ccm 2n-Essigsäure und 5 ccm Alkohol versetzt. Unter Dunkelfärbung entstand eine Trübung, die beim vorsichtigen Anwärmen wieder verschwand. Beim Abkühlen schied sich jetzt das Reaktionsprodukt, namentlich wenn mit einem Glasstab gerieben wurde, als gelbes krystallines Pulver ab, dessen Menge sich vermehrte, als ein Teil des Alkohols im Vakuum entfernt wurde. Aus

Digitized by Google

wenig Alkohol umkrystallisiert, schmolz die hellgelbe Verbindung bei 166° (unter Zersetzung).

0,0534 g Subst.: 0,1281 g CO_2, 0,020 g H_2O. — 5,060, 3,473 mg Subst.: 0,90 (18°, 722 mm), 0,616 (18°, 722 mm) ccm N.

$C_{16}H_{12}O_2N_4$ (292)	Ber.	C 65,73	H 4,10	N 19,36
	Gef.	„ 65,44	„ 4,19	„ 19,42, 19,38.

Schüttelt man die ätherische Lösung des Dialdehyds mit Alkalien, schon mit Soda, so färbt sich die wäßrige Phase gelbrot und die Aldehydreaktionen sind dann nicht mehr nachzuweisen.

Synthesen der Isocyanilsäure.

a) *Aus Chlor-antiglyoxim* (H. Haussmann).

Während das aus Chloralhydrat und Hydroxylamin direkt entstehende Chlorglyoxim sein Chlor so fest gebunden enthält, daß es gemäß der Beobachtung von Hantzsch[1]), die wir bestätigen, selbst beim Erwärmen mit fixen Alkalien sein Chlor nur ganz langsam ionogen werden läßt, ist das durch Umlagerung mit Chlorwasserstoffgas daraus hervorgehende Isomere gegen Alkalien äußerst empfindlich. Dadurch wird aber nicht, wie Hantzsch meint, unterchlorige Säure, sondern Chlorwasserstoff abgespalten. Dieses grundverschiedene Verhalten der beiden Hydroxamsäurechloride findet auch heute noch keine andere Erklärung, als die damals von ihrem Entdecker gegebene, daß nämlich die verschiedene räumliche Anordnung von OH am dreiwertigen Stickstoff gemäß a) und b) ihre Ursache sei.

a) $\begin{matrix} Cl-C & \!\!=\!\!- & CH \\ \| & & \| \\ NOH & & NOH \end{matrix}$, b) $\begin{matrix} Cl-C & -CH \\ \| & \| \\ HON & NOH \end{matrix}$.

4,8 g Chlorglyoxim der Konfiguration b) wurden in 50 ccm Äther gelöst und unter Kühlung mit einer Suspension von 3,4 g Natriumbicarbonat in wenig Wasser, die nach und nach zugefügt wurde, kräftig durchgeschüttelt. Nachdem alles Bicarbonat verbraucht war und die CO_2-Entwicklung aufgehört hatte, trennte man den Äther ab und engte die orangegelbe Lösung ein. Dabei krystallisierte ein schönes rotes Nebenprodukt vom

[1]) B. 25, 701 (1892).

Digitized by Google

Schmelzp. 172° (unter Zersetzung), das noch nicht untersucht wurde, aus. Nach völligem Entfernen des Äthers krystallisierten 1,7 g Isocyanilsäure = 50 Proc. d. Th. aus. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde der Schmelzp. 168° erreicht. Das Acetylderivat schmolz, wie erwartet, bei 134°. Beim Kochen mit Kalilauge entstand die tiefrote Lösung des erythrocyanilsauren Salzes.

2,843, 3,127 mg Subst.: 0,832, 0,910 ccm N (22°, 748 mm).

$C_4H_4O_4N_4$ Ber. N 32,56 Gef. N 32,69, 32,48.

b) *Aus Methazonsäure nach Steinkopf* (W. Frank).

Die Angaben von Steinkopf[1]) wurden wie folgt abgeändert. 18,4 g frisch dargestellte Methazonsäure[2]) trägt man nach und nach unter stetem Umschütteln in 20 ccm konz. Schwefelsäure ein, die durch Eis geschüttelt wird; die Innentemperatur darf 30° nicht übersteigen; vor erneutem Eintragen soll alles in Lösung gegangen sein. Nachdem das erste Drittel der Methazonsäure in die Schwefelsäure gebracht ist, verstärkt man deren Konzentration durch Zumischen von 10 ccm 25-proc. Oleum (gut kühlen!), trägt das zweite Drittel ein, fügt nochmals die gleiche Menge Oleum und danach den Rest der Methazonsäure unter dauernder Kühlung hinzu. Zum Schluß läßt man noch 1 Stunde bei 10° stehen und gießt dann auf 300 g Eis, wobei sich die Isocyanilsäure in gelblichen Krystallen ausscheidet. Nach einstündigem Stehenlassen in Eis saugt man scharf ab, wäscht bis zum Verschwinden der Reaktion auf Kongo mit Eiswasser und trocknet auf Filtrierpapier. Das Präparat zeigt alsbald den Zersetzungspunkt der fast reinen Isocyanilsäure (168°) und ist für alle hier beschriebenen Reaktionen ohne weiteres verwendbar. Ausbeute 9,8 g = 64,4 Proc. d. Th.

Die Beschreibung, die Steinkopf seinem „α-Methazonsäureanhydrid“ gibt, stimmt im wesentlichen auf Isocyanilsäure.[3]) Eine Kuppelung mit Diazobenzol haben wir nicht erzielt; sie ist auch nicht zu erwarten. Die Dibenzoylverbindung schmilzt

[1]) J. pr. 81, 226 (1910). [2]) Steinkopf, B. 42, 2031 (1909).

[3]) Die Farbreaktion mit fuchsinschwefliger Säure, die beim *Erwärmen* auftreten soll, ist nicht der Isocyanilsäure eigentümlich, da sich das Reagens unter diesen Umständen für sich allein schon färbt.

Digitized by Google

nach Steinkopf um einige Grade höher als unser Präparat (184—185° gegen 181°); ebenso das Einwirkungsprodukt von Anilin auf Isocyanilsäure (S. 22) (Schmelzpunkt Steinkopf 122°, wir 119°).

Das *β-Methazonsäureanhydrid*, $C_4H_4O_4N_4$, das Steinkopf aus Isocyanilsäure durch kurzes Kochen mit wenig Wasser gewonnen hat, kann nur das offene Nitril NC.C:(NOH).C:(NOOH).C:(NOH)H sein.[1]) Es kuppelt nämlich nach Steinkopf mit Phenyldiazoniumchlorid zu dem gleichen *α*-Nitro-phenylhydrazon

$$NC.C:(NOH).C:(N.NHC_6H_5).NO_2,$$

das wir auf S. 24 als Derivat der Cyanmethazonsäure beschrieben haben (Schmelzpunkt nach Steinkopf 131°, nach Thiele 128°).

Erythro-cyanilsäure.

Darstellung (A. Baumann).

3 g Isocyanilsäure werden in 10 ccm 50-proc. Kalilauge unter Umschütteln in einem Rundkolben von 50 ccm gelöst und auf dem mäßig siedenden Wasserbad erwärmt. Sehr bald beginnt unter starker Farbvertiefung eine stürmische Reaktion, durch die die Lauge in heftiges Sieden gebracht wird. Wenn ein auf dem Kolben aufgelegtes kleines Uhrglas von den Dämpfen nicht mehr gehoben wird, ist die Umsetzung beendet.[2]) Man fügt dann zu der abgekühlten, dunkel carminroten Lösung 50 ccm Alkohol, durch den das Kaliumsalz ausgeschieden wird. Sollte es nach Klärung der nur mehr ganz hell gefärbten überstehenden Lösung nicht bald krystallisieren, so gießt man ab und gibt 10 ccm absoluten Alkohol zu, der eine rasch einsetzende Krystallisation, die mit dem Auftreten eines deutlichen Broncetons verbunden ist, bewirkt. Das im Vakuumexsiccator von Alkohol befreite Salz wird hierauf in wenig Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit der nötigen Menge (2—3 Mol) 4n-Salzsäure angesäuert. Die freie Säure fällt als sandiges, ziegel-

[1]) Anm. bei der Korrektur. Da *β*-Methazonsäure-anhydrid mit salzs. Anilin in dasselbe Anil übergeht wie Isocyanilsäure, so muß dem auf S. 22 beschriebenen Anil die Formel $NC.C:(NOH).C:(NO_2H).CH:N.C_6H_5$ gegeben werden.

[2]) Diese Ausführungsform der Methode ist von H. Haussmann ausgearbeitet.

Digitized by Google

rotes, krystallinisches Pulver in völlig reinem Zustand aus. Es ist bisweilen vorgekommen, daß die Fällung anfangs gelatinös war. Nach kurzem Stehen oder beim Reiben wird jedoch diese amorphe Form ebenfalls leicht krystallin. Die Ausbeute beträgt 60—70 Proc. der eingesetzten Isocyanilsäure.

0,1176, 0,1402, 0,1021 g Subst. (von verschiedener Darstellung): 0,1109, 0,1334, 0,0958 g CO_2, 0,0373, 0,0419, 0,0320 g H_2O. — 0,1470, 0,0507 g Subst.: 38,4 (18°, 712 mm), 13,2 (19°, 716 mm) ccm N.

$C_4H_4O_4N_4.H_2O$

Ber. C 25,25	H 3,16	N 29,47
Gef. „ 25,72, 25,95, 25,59	„ 3,55, 3,34, 3,50	„ 28,73, 28,67.

Neuerdings führt W. Frank die Operation mit jeweils 4 g Isocyanilsäure und 10 ccm Kalilauge 1:1 aus und setzt die rote Säure unter guter Eiskühlung mit Salzsäure (1:3) direkt in Freiheit. Die Ausbeute läßt sich so auf 75 Proc. d. Th. steigern.

Erythro-cyanilsäure ist in Äther und Benzol unlöslich, von Wasser wird sie mit orangegelber Farbe in mäßiger Menge aufgenommen, ziemlich leicht löst sie sich in Methylalkohol und Pyridin, schwer in Eisessig. Im Schmelzpunktsrohr verpufft sie bei 125°. Kongopapier wird gebläut.

Molekulargewichtsbestimmung (H. Haussmann).

Da Isochinolin, das einzige hier brauchbare Lösungsmittel, bisher für diesen Zweck noch keine Verwendung gefunden hat, mußte zuerst seine kryoskopische Konstante bestimmt werden. Dies geschah mit *Diphenylamin* (M = 169).

0,1020, 0,1300, 0,2793, 0,4353 g in jeweils 16,47 g (= 15 ccm) Isochinolin: δ = 0,28°. 0,35°, 0,76°, 1,18°. Daraus E = 7,64, 7,50, 7,57, 7,54, im Durchschnitt = 7,6.

Erythro-cyanilsäure. 0,1954 g Subst., 27,42 g Isochinolin; δ = 0,48°. — 0,0878 g Subst., 16,47 g Isochinolin; δ = 0,39°.

$C_4H_4O_5N_4$ Ber. M 190 Gef. M 112,7, 103.

Das so gefundene Molekulargewicht entspricht ungefähr dem halben Wert der Berechnung. Eine Leitfähigkeitsmessung der Lösung schloß wegen sehr großen Widerstandes Dissoziation infolge von Salzbildung aus. Gegen eine solche sprach schon die rein rote Farbe, die sich von der in Alkoholen nicht unterscheidet. Krystallwassergehalt war nicht wahrscheinlich, weil bei einem Versuch, dieses im Vakuum bei 56°

Digitized by Google

über P_2O_5 zu entfernen, 1,900 g der Säure nach 24 Stunden nur um 0,0142 g = 0,7 Proc., anstatt um 9,5 Proc. abgenommen hatten.

Daß Erythro-cyanilsäure trotzdem mit 1 Mol. Wasser krystallisiert, zeigte die Untersuchung des aus Methylalkohol umkrystallisierten Präparats und der Salze.

Man löst die Säure, jeweils in kleinen Mengen, rasch in siedendem Methylalkohol und filtriert ohne Zögern, da bei längerem Kochen Zersetzung eintritt. Man gewinnt so die Säure in schönen glänzenden, roten Nädelchen. Nach dem Trocknen im nicht evakuierten Schwefelsäureexsiccator (2 Tage lang) enthält das Präparat 1 Mol CH_3OH gebunden.

0,1702 g Subst.: 0,1824 g CO_2, 0,0652 g H_2O. — 0,1526 g Subst.: 36,8 ccm N (18°, 738 mm).

$C_4H_4O_4N_4$	Ber.	C 27,9	H 2,34	N 32,56
$C_4H_4O_4N_4 + CH_3OH$	„	„ 29,4	„ 3,95	„ 27,45
	Gef.	„ 29,24	„ 4,28	„ 27,50.

Nach 8-tägigem Aufenthalt im hoch evakuierten Exsiccator über konz. Schwefelsäure waren etwa 20 Proc. des gebundenen Methylalkohols entfernt (Gef. C 29,01, H 3,94, N 28,57, 28,44).

Die *Alkalisalze der Erythro-cyanilsäure* sind in Wasser ziemlich leicht löslch, in den Alkoholen unlöslich. Eine gesättigte wäßrige Lösung läßt sich durch Alkohol bis fast zur Entfärbung fällen. Dabei scheidet sich das Salz anfangs ölig ab, wird aber beim Stehen krystallin und bronzeglänzend. Aus heißem verdünnten Alkohol lassen sich Kalium- wie Natriumsalz beim langsamen Erkalten alsbald in Krystallen erhalten und zwar in langen verfilzten Nadeln. Diese carminroten Salze sind sekundär. Mit nur einem Äquivalent Alkali entsteht eine olivbraune, wohl primäre Salzreihe, von der kein Vertreter isoliert wurde. Das sekundäre Natriumsalz scheint nach der Na-Bestimmung wasserfrei zu krystallisieren.

0,2338, 0,1954 g Subst.: 0,1556, 0,1298 g Na_2SO_4.

$C_4H_2O_4N_4Na_2$ (216) Ber. Na 21,29 Gef. Na 21,55, 21,51.

Beim *Ammoniumsalz*, das aus Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in prächtigen dunklen, bronzeglänzenden Stäbchen mit 1 Mol H_2O krystallisiert, wurde die Wasserabgabe im Vakuum quantitativ verfolgt. Das schließlich gewonnene wasserfreie Salz wurde durchanalysiert.

I. *Krystallwasserhaltiges Salz* (2 Präparate).

0,2126, 0,2512 g Subst.: 0,1690, 0,2000 g CO_2, 0,1072, 0,1250 g H_2O. — 0,1800, 0,1578 g Subst.: 59,4 (18°, 735 mm), 51,9 (18°, 738 mm) ccm N.

Digitized by Google

$C_4H_2O_4N_4(NH_4)_2 + H_2O$ (224) Ber. C 21,42 H 5,4 N 37,5
Gef. „ 21,69, 21,72 „ 5,64, 5,57 „ 37,47, 37,46.

II. *Krystallwasserfreies Salz.*

0,5579 g (von einem der analysierten Präparate) verloren in 28 Tagen im Vakuumexsiccator über konz. H_2SO_4 0,0454 g; für 1 Mol. H_2O ber. 0,0448 g.

0,3158 g Subst.: 0,2704 g CO_2, 0,1388 g H_2O. — 0,099, 0,1152 g Subst.: 35,2 (19°, 748 mm), 42,0 (17°, 723 mm) ccm N.

$C_4H_2O_4N_4(NH_4)_2$ (206) Ber. C 23,29 H 4,89 N 40,77
Gef. „ 23,36 „ 4,92 „ 40,91, 40,86.

Das unlösliche *Silbersalz* ist dunkelgrün, das *Kupfersalz* olivbraun gefärbt; das ebenfalls in Wasser unlösliche *Baryumsalz* hat eine stumpfe dunkelrote Farbe.

Es ist bisher nicht gelungen, die Erythro-cyanilsäure auf milde Weise umzuformen und in bekannte Verbindungen überzuführen. Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure wird etwa $^1/_2$ Mol *Stickstoff* und eine kleinere Menge CO_2 abgespalten; außerdem *Hydroxylamin.* Von konz. Schwefelsäure wird die Säure in der Kälte mit roter Farbe ohne Veränderung gelöst.

Von *Bromwasser* wird die in Wasser suspendierte rote Säure augenblicklich zerstört und zwar werden scharf 4 Äquivalente Br verbraucht. Es entsteht, wie gleichzeitig bestimmt wurde, genau 1 Mol Stickstoff, aber weniger als 1 Mol CO_2. Durch *nitrose Gase*, in die wäßrige Suspension der Säure eingeleitet, wird die Substanz anscheinend vollkommen zerstört. Beim Einengen der gelben Lösung im Vakuumexsiccator wurde *Ammonium-tetra-oxalat* isoliert.

Reduktionsversuche haben, obwohl von mehreren Bearbeitern und nach allen möglichen Methoden unternommen, auch zu keinem greifbaren Ergebnis geführt. Man erhielt in den meisten Fällen ein hellgelbes Reduktionsprodukt, das sich schon an der Luft wieder zu einem roten Körper aufoxydierte, der jedoch mit Erythro-cyanilsäure *nicht* identisch war. Wahrscheinlich handelt es sich um die Beziehungen einer Hydrazo- zu einer Azoverbindung.

Mit Eisenchlorid gibt Erythro-cyanilsäure eine braunrote Farbreaktion.

Die Überführung der Isocyanilsäure über Erythro-cyanilsäure in N-Oxytriazol-dicarbonsäure (W. Scherer).

3 g Isocyanilsäure werden mit 15 ccm 50-proc. Kalilauge, wie oben beschrieben, zum Salz der Erythro-cyanilsäure um-

Digitized by Google

gesetzt. Hierauf wird die Lösung im offenen Kolben auf dem Drahtnetz bis zur Sirupkonsistenz eingekocht, wobei sich massenhaft Ammoniak entwickelt. Sollte hierbei die rote Farbe der Schmelze nicht vollständig verschwinden, so setzt man etwas Wasser zu und wiederholt das Eindampfen. Der schwach bräunliche Rückstand erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Er wird unter Kühlung mit 40 ccm 4 n-Salzsäure angesäuert, wobei der Umschlagspunkt am Eintreten einer hellgelben Färbung erkannt wird. Die saure Lösung enthält viel *Blausäure*. Säuert man rasch an, so bleibt die Lösung kurze Zeit klar, läßt aber nach kurzer Zeit farblose, zu Sternen gruppierte Nadeln auskrystallisieren, die das *saure Kaliumsalz* der *Oxytriazol-dicarbonsäure* darstellen. Ausbeute 1,6 g. Das Kaliumsalz wird aus siedender konz. Salzsäure umkrystallisiert. Es verkohlt bei 222°, kommt aber auch bei 300° nicht zum Schmelzen.

0,1506 g Subst.: 24,95 ccm N (16°, 714 mm). — 0,1708 g Subst.: 0,0649 g K_2SO_4.

$C_4H_2O_5N_3K$	Ber.	N 18,34	K 17,02
	Gef.	„ 18,39	„ 17,04.

Die *freie Säure*, die entsprechend den Angaben von Zincke und Schwarz[1]) schwer isolierbar ist, wurde folgendermaßen dargestellt. Das Kaliumsalz wurde in wäßriger Lösung genau neutralisiert, dann wurde mit Silbernitrat das Silbersalz heiß ausgefällt, abgesaugt, gewaschen, mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das Filtrat vom Silberchlorid im Vakuumexsiccator eingedampft. Die N-Oxytriazol-dicarbonsäure krystallisierte in farblosen Schuppen aus; sie schmolz bei 90° in ihrem Krystallwasser (Z. u. Sch. 92°); nach 3-stündigem Trocknen auf dem Wasserbad lag der Zersetzungspunkt bei 154° (nach Z. u. Sch. bei 152—153°). Alle Eigenschaften, die für Salz und Säure in den zitierten Arbeiten angegeben sind, stimmten vollkommen damit überein.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die isolierte Erythro-cyanilsäure die gleiche Umwandlung erfährt.

Ein Nebenprodukt bei der Alkalischmelze (J. Thiele). Als die Mutterlauge, aus der das saure Kaliumsalz der Oxytriazol-dicarbonsäure entfernt war, bis auf schwache Kongoreaktion abgestumpft und die Lösung

[1]) A. **311**, 336 (1900); vgl. auch L. Wolff, A. **325**, 165 (1903) und Th. Curtius u. M. Mayer, J. pr. [2] **76**, 393 (1907).

Digitized by Google

im Vakuum zur Trockne verdampft wurde, ließ sich aus dem Salzrückstand mit Aceton eine farblose Säure isolieren, die aus Wasser in voluminösen, aus feinen Nädelchen bestehenden Ballen krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 175° (unter Zersetzung).

0,090 g Subst.: 23,7 ccm N (19°, 721 mm).

$C_4H_6O_5N_4$ Ber. N 29,47 Gef. N 29,12.

Dieses in geringer Menge faßbare Produkt bläut Kongopapier, gibt braune $FeCl_3$-Reaktion (Fällung), ein farbloses, in verdünnter Salpetersäure unlösliches Silbersalz und wurde auch in geringer Menge in der Mutterlauge von der Darstellung der Erythrosäure vorgefunden.

[Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B.]

(Eingelaufen am 13. Mai 1925.)

Die Lobelia-Alkaloide. II;

von *Heinrich Wieland, Clemens Schöpf* und *Wilhelm Hermsen.*

Eine vor 4 Jahren veröffentlichte vorläufige Mitteilung[1]) hat eine kurze Übersicht über die chemische Natur des wichtigsten Alkaloids der Lobeliapflanze, über das *Lobelin* gebracht und gleichzeitig wurde über eines der Begleitalkaloide, über das *Lobelidin* einiges wenige berichtet. Die wachsende therapeutische Bedeutung des Lobelins, die auf seiner atmungserregenden Wirkung beruht, hat es, entgegen der dort ausgesprochenen Befürchtung, möglich gemacht, die Untersuchung fortzusetzen. Wir haben uns hauptsächlich mit zwei weiteren krystallisierten Alkaloiden, dem *Lobelanin* und dem *Lobelanidin* beschäftigt, die im wissenschaftlichen Laboratorium der Firma C. H. Boehringer Sohn Niederingelheim a. Rh. aufgefunden worden sind und die von uns in einen engen Zusammenhang zum Lobelin gebracht werden konnten. Der Nutzen der Arbeits-

[1]) B. **54**, 1784 (1921).

Digitized by Google

ergebnisse fiel damit auch dem Konstitutionsproblem des Hauptalkaloids zu.

Das *Lobelanin* $C_{22}H_{25}O_2N$ ist die nach dem Lobelin am reichlichsten in den Blättern der Lobeliapflanze vorkommende Base. Infolge der größeren Löslichkeit sammelt sie sich in den Mutterlaugen und wird mit Hilfe ihrer ziemlich schwer löslichen halogenwasserstoffsauren Salze isoliert und gereinigt.

Lobelanin ist ebenso wie Lobelin eine tertiäre Base. Ihre beiden Sauerstoffatome sind indifferent gegenüber den Reagenzien, die OH-Gruppen oder Carbonylsauerstoff anzeigen. Der Schluß, daß sie in Gestalt von inneren Ätherbrücken vorliegen, ist dadurch bündig geworden, daß sich Lobelanin durch Natrium in schwach essigsaurer Lösung unter Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen in *Lobelanidin* $C_{22}H_{29}O_2N$ überführen ließ. Und in dieser zweiten Base sind zwei alkoholische Hydroxylgruppen, wie nachher näher ausgeführt wird, mit aller Sicherheit festgestellt worden.

Bei der quantitativen Oxydation mit Permanganat wurden aus dem Lobelanin zwei Moleküle *Benzoesäure* erhalten; es müssen also in ihm zwei nicht weiter substituierte Benzolkerne enthalten sein.

Weitgehende Aufklärung über den übrigen Bestand des Moleküls hat die Untersuchung der Spaltungsreaktionen gebracht, denen Lobelanin unter der Einwirkung von Säuren und Alkalien anheim fällt. Schon beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verliert die Base 17 Proc. der theoretisch möglichen Menge *Acetophenon*, ein Spaltstück, das auch für den Zerfall des Lobelins charakteristisch ist. Seine Menge steigert sich auf 50 Proc., wenn man Lobelanin kurze Zeit in geschmolzener Benzoesäure auf 140° erhitzt. Auch beim Erhitzen mit überschüssiger verdünnter Salzsäure einige Stunden lang auf 125° wird *Acetophenon* abgetrennt. Daneben treten außerdem *Fluoren* und *Methylamin* auf. In der Summe dieser 3 Substanzen sind sämtliche Kohlenstoffatome des Alkaloids enthalten, zudem der Stickstoff und ein Sauerstoffatom, während das zweite als *Wasser* ausgetreten ist. Wir kommen zu der Gleichung:

$$\underset{}{C_{22}H_{25}O_2N} = \underset{\text{Aceto-phenon}}{C_8H_8O} + \underset{\text{Fluoren}}{C_{13}H_{10}} + CH_5N + H_2O.$$

Digitized by Google

Das Ergebnis der Säurespaltung wird ergänzt durch dasjenige der Zerlegung mit alkoholischem Kali. Auch hierbei wird zu 70—80 Proc. der theoretisch möglichen Menge *Methylamin* herausgenommen, außerdem entsteht *Benzhydrol*, das dem Fluoren entspricht, und *Phenylmethylcarbinol.* Stellen wir auch hier die Zersetzungsgleichung auf, so finden wir, daß in den Spaltungsprodukten zwei Wasserstoffatome zu viel enthalten sind:

$$C_{22}H_{25}O_2N = \underset{\text{Phenylmethyl-carbinol}}{C_8H_{10}O} + \underset{\text{Benzhydrol}}{C_{13}H_{12}O} + CH_5N - 2H$$

Es hat also eine Reduktion stattgefunden. Es ist nun aus einer Untersuchung von Montagne[1]) bekannt, daß Benzophenon und andere aromatische Ketone unter der Einwirkung von alkoholischem Kali in die entsprechenden Carbinole übergehen.[2]) Wie wir feststellten, verfällt aber auch Acetophenon einer analogen Reduktion zu Phenylmethylcarbinol. Da das bei unserer Reaktion auftretende Benzhydrol in seinem Oxydationswert dem Fluoren der Säurespaltung gegenübersteht, Acetophenon aber unter allen möglichen Bedingungen aus Lobelanin hervorgeht, so ist es zweifellos, daß dieses Keton und nicht etwa Benzophenon die Nebenwirkung der Reduktion erfahren hat. Für den eigentlichen Vorgang haben wir daher Acetophenon an Stelle seines Carbinols in die obige Gleichung einzusetzen.

Wenn wir die Ergebnisse der Alkalispaltung zuerst zur Diskussion heranziehen, so finden wir die 22 Kohlenstoffatome des Moleküls, ebenso Sauerstoff und Stickstoff in den Teilstücken eindeutig festgelegt. Wir treffen die Sauerstoffbrücken aufgelöst an und die vorher tertiär gebundene Methylaminogruppe als primäres Amin herausgespalten. Ein dritter Benzolkern hat sich gebildet, der nach der Zusammensetzung der Base nicht in ihr enthalten sein konnte. Der nächstliegende Gedanke ist der, daß ein vorher hydroaromatischer Ring durch Öffnung der Ätherbrücken und Absprengung des Methylamins aromatisch geworden ist, ein Prinzip der Umformung, wie es auch sonst

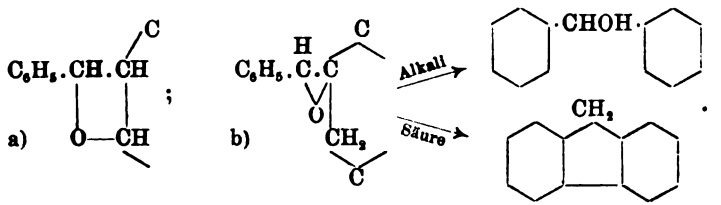
[1]) B. 49, 2244 (1916).

[2]) Für das Benzophenon selbst ist dies schon vorher von Zagoumenny A. 184, 174 (1877) festgestellt worden.

Digitized by Google

bei Konstitutionsfragen in der Alkaloidchemie, vor allem in der Morphingruppe, eine hervorragende Rolle spielt.

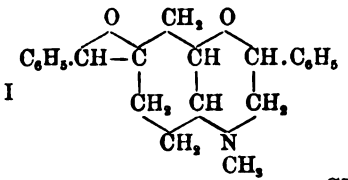
Nimmt man diesen Gedankengang auf, so wird man zu der Annahme geführt, daß der eine der beiden Benzolkerne, die im Benzhydrol erfaßt sind, als hydrierter Ring die übrigen Bestandteile des Moleküls trägt, derart, daß er unter Abgabe von Acetophenon und Methylamin aromatisch und frei von Substituenten wird. Darüber, daß von dem α-Kohlenstoffatom des Acetophenons eine der beiden Sauerstoffbrücken im Lobelanin ausgehen muß, kann kein Zweifel bestehen. Aber diese Brücke allein kann die Verknüpfung zwischen dem das Acetophenon liefernden Komplex und dem übrigen Teil des Moleküls nicht leisten, nachdem wie oben erwähnt die reduktive Aufsprengung der beiden Sauerstoffbrücken mit dem Übergang von Lobelanin in Lobelanidin nicht von einer Verkleinerung des Moleküls begleitet ist. Es liegt daher am nächsten, gleichzeitig die basische Gruppe als Verbindungsglied heranzuziehen. Über den Standort der *zweiten Ätherbrücke* erhalten wir einen Anhaltspunkt aus dem Auftreten des Benzhydrols bei der Alkalispaltung. Sie wird wohl an dem Bindekohlenstoff zwischen den beiden Kernen eingreifen. Da bei der Säurespaltung *Fluoren* entsteht, könnte man versucht sein, die andere Anknüpfungsstelle an ein α-C-Atom des hydrierten Ringes — die nachher zur o-Stellung wird — zu verlegen (a). Nun entsteht aber Fluoren nur zu etwa 10 Proc. und Fluorenderivate bilden sich stets, wenn in geeigneten Kombinationen Valenzlücken auftreten. Wir glauben nicht, aus der Fluorenbildung auf die α-Bindung der zweiten Brücke schließen zu müssen, halten vielmehr aus Gründen, die nachher zur Sprache kommen, ein 1,2-Oxydsystem (b) an dieser Stelle für viel wahrscheinlicher.



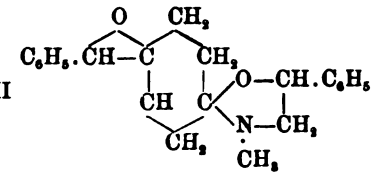
An dem in der Formel nur fragmentarisch angedeuteten Ring mußten nach der bisherigen Ableitung auch die Haft-

Digitized by Google

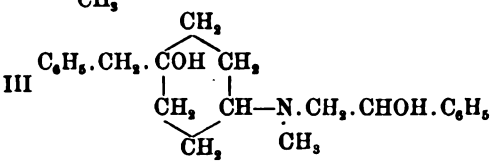
stellen für den Stickstoff und für den Acetophenon-Bestandteil liegen. Über ihre Verteilung auf die vier übrig gebliebenen Kohlenstoffatome vermögen wir nichts auszusagen. Aber die Möglichkeiten der grundsätzlichen Anordnung beschränken sich auf *zwei* Ausdrücke, die in den beiden nachstehenden Formeln I und II wiedergegeben sind.



I

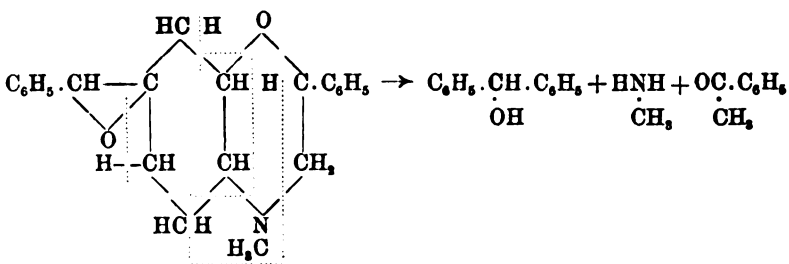


II



III

Beide Formeln, I und II, geben ein klares Bild von dem Verlauf der oben behandelten Spaltungsreaktionen. Man sieht ohne weiteres, daß die Ablösung des Morpholin- oder Oxazolinrings gemeinsam mit dem Abbruch der Brücke an der Benzylseite des Moleküls den hydrierten Ring als Benzolring frei legt.



Die *Konstitution des Lobelanidins* geht ebenfalls folgerichtig aus I wie aus II hervor und findet ihren Ausdruck in Formel III.[1]) Die hydrierende Öffnung der beiden Sauerstoffbrücken kann an sich für eine jede nach zwei Richtungen verlaufen. Die große Widerstandsfähigkeit des Lobelanidins gegen Oxydation spricht dafür, wenigstens *eine* tertiäre Alkoholgruppe in ihm

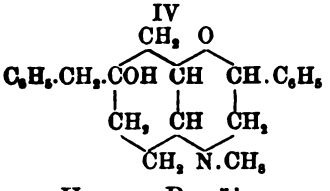
[1]) Die Haftstelle der $-\dot{N}.CH_2.CH(OH).C_6H_5$-Kette könnte sich auch am nächsten oder übernächsten C-Atom des Cyclohexanringes befinden.

Digitized by Google

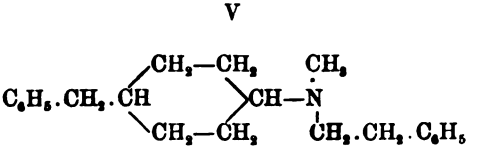
anzunehmen. Deshalb ist vorhin die O-Brücke in 1,2-Stellung geschlagen worden. Die zweite OH-Gruppe kann aber nicht am Ring, sondern muß in der Phenäthylkette, und zwar sekundär, haften, weil auch Lobelanidin, wenngleich nur schwierig, *Acetophenon* abspaltet. Für die Resistenz sekundärer Alkoholbasen finden wir ein Beispiel in der schweren Oxydierbarkeit des *Dihydrocodeins.*[1])

Es ist gelungen, auch das *Lobelin* selbst, die wichtigste Base der Gruppe, in einen nahen Zusammenhang zu den beiden Nebenalkaloiden zu bringen. Unter der Einwirkung von Natriumamalgam in essigsaurer Lösung wurden 2 Wasserstoffatome aufgenommen und dabei ging auch jene Base in *Lobelanidin* über. Daraus ergibt sich für Lobelin die Formel $C_{22}H_{27}O_2N$, die sich analytisch von der in der vorläufigen Mitteilung angenommenen $C_{22}H_{29}O_2N$ nur wenig unterscheidet. Wenn dem so ist, muß Lobelin das eine Sauerstoffatom in brückenartiger Bindung, das andere aber als *Hydroxyl*gruppe enthalten. Es ist in der Tat bei sehr vorsichtigem Arbeiten möglich gewesen, einen *Benzoylester des Lobelins* darzustellen und mit PCl_5 die OH-Gruppe durch Chlor zu ersetzen. Da Lobelin im Gegensatz zum Lobelanidin und in Übereinstimmung mit Lobelanin sehr leicht Acetophenon abspaltet, so kann man mit Sicherheit sagen, daß in ihm die Ätherbrücke gegen den Benzylrest hin nicht mehr vorhanden ist, der heterocyclische Ring aber noch besteht. Aus diesen Tatsachen leitet sich für Lobelin die Konstitution IV ab.

IV



V



Unsere Bemühungen, die gewonnenen Aufschlüsse durch systematischen Abbau des Moleküls vom Lobelanidin aus zu vertiefen, haben uns mit Tatsachen bekannt gemacht, die ernste Bedenken gegen die abgeleiteten Strukturformeln in sich bergen. Wir hatten erwartet, daß uns der Abbau des Lobelanidins nach Hofmann über die quartäre Ammoniumbase, die aus ihrem Jodmethylat leicht zu erhalten war, gestatten würde, eine Seite

[1]) Freund, J. pr. 101, 13 (1921).

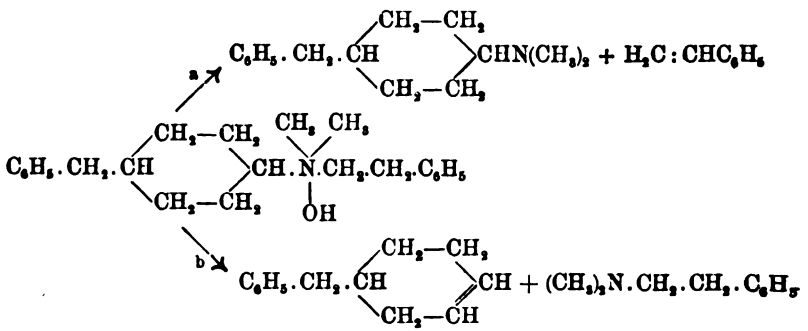
Digitized by Google

des Moleküls vom Stickstoff aus abzutragen und so in die Feinheiten des Moleküls einzudringen. Aber die quartäre Ammoniumbase erwies sich als derart beständig, daß sie kaum auseinander zu bringen war, daß jedenfalls kein brauchbares Produkt aus dem teilweise erreichten Zerfall sich erhalten ließ.

Daß sich das Lobelanidin aus den Bestandteilen zusammensetzt, die nach seiner Bildung aus Lobelanin in ihm anzunehmen waren, wurde durch seine eingehende Untersuchung sichergestellt. Der Stickstoff befindet sich noch in tertiärer Bindung, die Base ist ebenso wie Lobelanin gegen Permanganat und gegen katalytisch erregten Wasserstoff gesättigt. Die zwei alkoholischen Hydroxylgruppen wurden im *Diacetat* und *Dibenzoat* festgelegt. Gegen Chromsäure ist Lobelanidin auffallend beständig, so daß man zu der Vermutung geführt wird, die *beiden* OH-Gruppen seien *tertiär* gebunden.

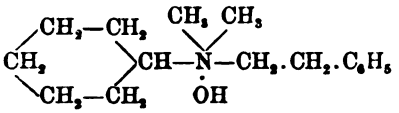
Durch Einwirkung von Thionylchlorid oder Phosphortrichlorid haben sich die beiden Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzen lassen und in der Base $C_{22}H_{27}NCl_2$ wurde schließlich das Chlor durch nascierenden Wasserstoff verdrängt. Dadurch sind wir zur sauerstofffreien Base $C_{22}H_{29}N$ gekommen, der wir den Namen *Lobelan* geben, da sie die Stammbase der bisher untersuchten Alkaloidreihe ist. Dem Lobelan mußte die Konstitution V zukommen, wenn die Formel I oder II für Lobelanin, III für Lobelanidin zutreffen.

Der Versuch, das *Jodmethylat* des Lobelans nach Hofmann in durchsichtiger Weise und zwar entweder zu *Benzyl-N-dimethyl-cyclohexylamin* und *Styrol* (a) oder zu *Benzylcyclohexen* und *β-Phenäthyl-dimethylamin* (b) abzubauen, mißlang aber ebenso wie im Fall des Lobelanidin-methylhydroxyds.

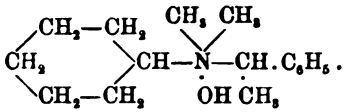


Digitized by Google

Tertiäre Basen der Cyclohexylreihe von ähnlicher Zusammensetzung sind nun, soweit die Durchsicht der Literatur erwies, noch nicht der Hofmannschen Abbaureaktion unterworfen worden, und es war in unserem Fall immerhin an eine Unregelmäßigkeit in ihrem Verlauf zu denken. Daher hat Herr O. Dragendorff zwei einfache, noch unbekannte Vertreter der Reihe synthetisch dargestellt und an ihnen die in Frage stehende Reaktion geprüft. Es sind dies die quartären Ammoniumbasen VI und VII, nämlich *α*- und *β*-Phenäthyl-cyclohexyl-dimethylammoniumhydroxyd.



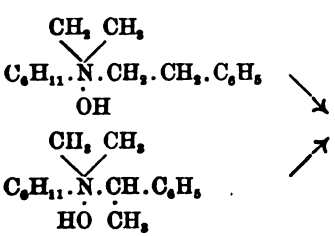
VI



VII

Wie man sieht, entspricht VI bis auf den fehlenden Benzylrest der diskutierten Strukturformel für Lobelan-methylhydroxyd. Über die Synthesen der beiden Basen wird im letzten Abschnitt des Versuchsteils berichtet.

Die beiden quartären Basen VI und VII zeigen bei der thermischen Zersetzung ein vollkommen normales Verhalten, indem sie recht glatt in *N-Dimethyl-cyclohexylamin*, *Styrol* und Wasser zerfallen.



$$\rightarrow\ C_6H_{11}.N(CH_3)_2 + H_2C:CH.C_6H_5 + H_2O\ .$$

Für *β*-Phenäthylammoniumbasen hat vor kurzem J. von Braun[1]) die Regel aufgestellt, daß aus ihnen immer der *Phenäthyl*rest als *Styrol* abgelöst wird. Es scheint, daß diese Regel auch für die *α*-Phenäthylgruppe Gültigkeit hat.

Wollte man trotz dieser den abgeleiteten Formeln der Lobeliaalkaloide zuwiderlaufenden Modellprobe noch an ihnen festhalten, so läge eine gewisse Berechtigung dafür höchstens

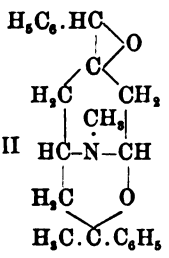
[1]) J. v. Braun und R. S. Kahn, A. **436**, 262 (1924).

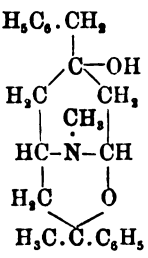
Digitized by Google

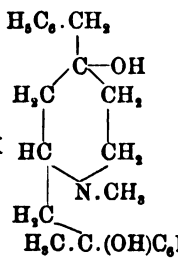
in der freilich durch kein Beispiel gestützten Annahme, der — möglicherweise α-ständige — Benzylrest veranlasse den regelwidrigen Verlauf der Hofmannschen Abbaureaktionen.

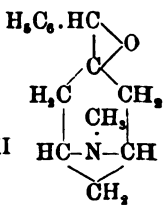
Aber vielleicht trifft man eher das Richtige, wenn man die gefundenen experimentellen Tatsachen zu einer anderen Konstruktion benutzt, die uns nicht nur wegen der äußerst geringen Auswahl an sonstigen Möglichkeiten, sondern an sich recht plausibel erscheint. Behalten wir im Auge, daß das Lobelanidin keine Ätherbindung mehr enthält, wohl aber noch den Bestandteil des Gesamtmoleküls, der in den beiden wasserstoffärmeren Alkaloiden ziemlich leicht als *Acetophenon* abgespalten wird, so kann diese Gruppe nur über den tertiären Stickstoff oder aber durch *direkte Kohlenstoffbindung* mit dem übrigen Molekül verknüpft sein. Das zuerst discutierte Strukturbild enthält den Stickstoff als Bindeglied und die aus dieser Anordnung hervorgehenden Möglichkeiten sind im Prinzip erörtert. Wir wollen dazu nur noch bemerken, daß auf Grund jener Formelreihe auch mit Phenyl-äthanol-methylamin $C_6H_5.CHOH.CH_2.NH.CH_3$ als Spaltstück zu rechnen gewesen wäre, das indes nie gefunden wurde.

Wenn wir also die Vermittlung des Stickstoffs nicht in Betracht ziehen, so bleibt nur übrig anzunehmen, daß das Gerüst des Acetophenons mit einem seiner *C-Atome* an dem Teil des Moleküls haftet, den wir oben als hydrierten Sechsring aufgefaßt haben. Machen wir diese Annahme und berücksichtigen wir, daß das Lobelanin zwei Ätherbrücken und den methylierten Stickstoff tertiär gebunden enthält, so läßt die Zusammensetzung der Alkaloide, ihr Wasserstoffgehalt, einem carbocyclischen Sechsring keinen Raum mehr. Dies führt aber alsbald zu der Folgerung, daß in den Lobelia-Alkaloiden der dritte Sechsring nicht enthalten sei, daß er sich vielmehr bei

VIII 

IX 

X 

XI 

Digitized by Google

den beschriebenen Spaltungsreaktionen erst sekundär gebildet habe. Dann aber haben die vorstehenden Formeln große Aussicht, die Konstitution von Lobelanin (VIII), Lobelin (IX) und Lobelanidin (X) richtig wiederzugeben.

Wenn man die Möglichkeit einräumt, daß aus VIII u. IX *Acetophenon* abgespalten werden kann und aus VIII — vielleicht über ein Zwischenprodukt XI — unter Verlust von Methylamin und unter Umlagerung *Benzhydrol* entsteht, auf diesem Weg also der dritte aromatische Ring sich bildet, fügen sich Eigenschaften und Reaktionen der 3 Alkaloide den neuen Formelbildern ohne Zwang. Dem Lobelanidin sind dabei zwei tertiäre Hydroxylgruppen zugesprochen, die sein passives Verhalten Oxydationsmitteln gegenüber verlangt.

Bevor aber die in gewissem Maße per exclusionen entstandene Vorstellung durch positives Tatsachenmaterial ihre Bestätigung gefunden hat, wollen wir auf ihre eingehendere Diskussion verzichten.

Im Versuchsteil wird ein weiteres, mit dem Lobelanin isomeres Nebenalkaloid beschrieben, das wir als *Iso-lobelanin* bezeichnen.

Lobelanin besitzt gegenüber dem Lobelin etwa die halbe Wirksamkeit in der Erregung des Atemcentrums; es ist identisch mit der „Base B", die Hermann Wieland u. R. Mayer[1]) in dieser Richtung untersucht haben.

Versuchsteil.

I. *Lobelanin.* II. *Lobelanidin.* III. *Lobelin.* IV. *Iso-lobelanin.* V. *α- u. β-Phenäthyl-cyclohexylamin.*

I. Lobelanin. (C. Schöpf.)

Darstellung der Base und ihrer Salze.

Die Nebenalkaloide, die bei der Gewinnung des Lobelins in den Mutterlaugen bleiben, bilden nach der Entfernung des organischen Lösungsmittels einen zähen gelben Sirup, aus dem auch nach längerem Stehen sich nichts Krystallisiertes ausscheidet.[2]) Zur Isolierung des Lobelanins wird der basische

[1]) Arch. exp. Path. u. Pharm. 92, 195 (1922).

[2]) Die Firma C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh. hat uns wieder in dankenswerter Weise das Material zur Verfügung gestellt.

Digitized by Google

Sirup mit etwa 2 n-alkoholischer Chlor- oder Bromwasserstoffsäure unter Eiskühlung neutralisiert. Dann fügt man absoluten Äther zu, bis eben Schichtenbildung eintritt und läßt einige Zeit lang zur Krystallisation stehen. Das Chlor- bzw. Bromhydrat wird dann scharf abgesaugt und schließlich aus der 8fachen Menge 25-proc. Alkohols umkrystallisiert. Das so rein erhaltene *Chlorhydrat* schmilzt bei 188° (u. Zers.).

Zur *Darstellung* der *freien Base* wird die heiß gesättigte wäßrige Lösung des Salzes, die nur kurz aufgekocht werden darf, auf überschüssige, mit viel Eis versetzte Sodalösung gegossen. Man äthert aus, trocknet die Ätherlösung rasch mit geglühter Pottasche und destilliert die Hauptmenge des Äthers ab. Beim Stehen krystallisiert das Lobelanin in farblosen, feinen, zu dichten Rosetten vereinigten Nadeln aus. Das Präparat ist schon rein, wurde aber zur Analyse nochmals aus Äther oder Petroläther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 99°.

0,1723, 0,1484, 0,1609 g Subst.: 0,4958, 0,4292, 0,4642 g CO_2 u. 0,1160, 0,1023, 0,1120 g H_2O. — 5,575, 5,457 mg Subst.: 0,218 (21°, 741 mm), 0,211 (19°, 741 mm) ccm N.

$C_{22}H_{25}O_2N$ (335)

Ber.	C 78,76	H 7,52	N 4,18
Gef.	„ 78,50, 78,90, 78,71	„ 7,53, 7,71, 7,79	„ 4,33, 4,41.

Die um 2 H-Atome ärmere Formel $C_{22}H_{23}O_2N$ verlangt 6,91 Proc. H, ist daher ausgeschlossen.

Lobelanin ist optisch inaktiv. 0,2792 g Base in 25,30 ccm abs. Alkohol und 0,2199 g Chlorhydrat in 20,0 ccm Chloroform drehten im 2 dm Rohr das Licht der NaD-Linie nicht. Auch die nur halb so starken Lösungen erwiesen sich als inaktiv. Lobelanin löst sich leicht in Aceton, Benzol, den Alkoholen, Eisessig, Chloroform und Pyridin, ziemlich schwer in Äther, schwer in kaltem Petroläther, kaum in Wasser.

Konz. Schwefelsäure, sowie Salpetersäure geben keine Färbung, ebensowenig Marquis' Reagens (Formaldehyd Schwefelsäure). Mit Fröhdes Reagens (Molybdänsäure-Schwefelsäure) tritt erst nach einiger Zeit braungelbe Farbe auf.

Pikrinsäure und *Pikrolonsäure* geben gelbe schmierige Fällung, *Überchlorsäure* fällt ein farbloses krystallisiertes *Perchlorat*, $PtCl_6H_2$ ein anfangs flockiges, fast farbloses *Chloroplatinat*, das beim schwachen Erwärmen in Büschel von feinen Nadeln übergeht. Auch *Kalium-Wismuthjodid* gibt eine krystalline Fällung, *Quecksilberchlorid* ein farbloses amorphes Doppelsalz.

Das Chlorhydrat wurde schon oben erwähnt. Es ist in absolutem Alkohol und in kaltem Wasser schwer löslich, leicht

Digitized by Google

in Chloroform. Durch Krystallisation aus heißem Wasser kann es in 2 Formen erhalten werden. Über 40—50° scheiden sich derbe glänzende Prismen aus, nach dem Erkalten erstarrt die überstehende Lösung zu einem Brei langer haarfeiner verfilzter Nadeln. Beide Formen lassen sich bei Wahl der geeigneten Verhältnisse ineinander überführen und sind nach Schmelzp. und Mischschmelzp. (188°) identisch.

0,1848 g Subst.: 5,1 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$; 6,719, 8,598 mg Subst.: 0,282 (21°, 746 mm), 0,289 (20°, 748 mm) ccm N.

$C_{22}H_{25}O_2N.HCl$ (371,5) Ber. Cl 9,54 N 3,77
Gef. „ 9,79 „ 3,94, 3,85.

Die Salze des Alkaloids reagieren vollkommen neutral; sie gehören also einer starken Base an. Das *Bromhydrat* schmilzt auch bei 188° und ist noch etwas schwerer löslich als das Chlorid. Diese Eigenschaft steigert sich weiter beim *Jodid*, das bei 169—172° schmilzt. *Nitrat* (Schmelzp. 153—154°) und *Perchlorat* (Schmelzp. 173—174°) krystallisieren aus Wasser in schönen Nadeln. Das zuletzt genannte Salz ist auch in der Hitze schwer löslich.

Bei einem Hydrierungsversuch von 0,34 g Lobelanin mit 0,3 g Palladiumschwarz und Wasserstoff wurde die Substanz unverändert zurückgewonnen. Die Prüfung auf aktiven Wasserstoff nach Zerewitinoff ergab mit 0,1111 g Substanz eine Volumzunahme um 0,1 ccm, während ein aktives H-Atom 7,5 ccm Methan entwickeln sollte. Aus der Reaktionslösung mit CH_3MgJ konnte die Base nicht zurückgewonnen werden, so daß vermutlich eine Umsetzung stattgefunden hat.

Benzoylchlorid blieb gegenüber der in Pyridin gelösten Base ohne Einwirkung, ebenso *Nitrit*, mit der sauren Lösung des Chlorids zusammengebracht. Auch *Diazomethan* ließ die Base völlig unverändert. Durch konz. Jodwasserstoffsäure im Zeiselschen Apparat wurde keine Spur eines flüchtigen Alkyljodids entbunden. Die Base und ihre Salze sind gegen erhöhte Temperatur empfindlich. Sehr bald nimmt man den Geruch des *Acetophenons* wahr.

Oxydation mit Chromsäure. 0,335 g ($^1/_{1000}$ Mol) Lobelanin, in 12 ccm 4n-Schwefelsäure gelöst, werden mit 1,67 g Chromtrioxyd versetzt. In der Kälte tritt keinerlei Reaktion ein. Beim Kochen scheidet sich anfangs eine dunkle schmierige Masse ab, die nach 6 Stunden beinahe ganz in Lösung gegangen ist; die Chromsäure ist nach dieser Zeit noch nicht völlig verbraucht. Beim Erkalten werden 0,12 g, durch Ausäthern weitere 0,06 g Benzoesäure erhalten,

Digitized by Google

das sind 74 Proc. der für 2 Mol berechneten Menge. Aus der ausgeätherten Lösung wurde nach dem Alkalisch-machen flüchtige Base in vorgelegte eingestellte Salzsäure destilliert. Verbrauch 6,10 ccm $^n/_{10}$-HCl. Es sind also 61 Proc. an basischer Substanz gefunden worden. Die Base, von neuem in Freiheit gesetzt und in Salzsäure destilliert, lieferte 0,0388 g Chlorhydrat, während sich für Methylaminchlorhydrat auf Grund der Titration 0,0412 g berechneten. Das Chlorhydrat wurde noch aus wenig absol. Alkohol u. Äther umkrystallisiert u. schmolz dann bei 227°. (Mikroanalyse: Gef. N 20.65. Ber. für $CH_3.NH_2.HCl$ 20,75).

Oxydation mit Permanganat. In schwefelsaurer Lösung ist Lobelanin gegen dieses Oxydationsmittel einige Stunden lang beständig, in neutraler Lösung krystallisieren zuerst die violettroten Nadeln des übermangansauren Salzes aus, das nach 20 bis 25 Minuten sich unter Ausscheidung von Braunstein zersetzt. In alkalischer Lösung findet sofortiger Angriff statt.

0,372 g Lobelaninchlorhydrat wurden bei 60—70° in 15 ccm Wasser gelöst; dazu gab man auf einmal 10 ccm einer 3,2-proc. $KMnO_4$-Lösung, die sofort verbraucht wurden. Weitere 39 ccm wurden bei 60—70° nach und nach zugefügt; es dauerte 1 Stunde, bis alles verbraucht war. Die schwach alkalisch reagierende Lösung wurde heiß vom Braunstein abgesaugt, dieser mit heißer verd. Natronlauge und heißem Wasser ausgewaschen, dann säuerte man das kalte Filtrat an, ätherte erschöpfend aus und erhielt aus der getrockneten und dann eingedampften Lösung 0,2400 g fast *reine Benzoesäure* (Schmelzp. 119—120°). Für 2 Mol berechnen sich 0,244 g. Es sind also 98 Proc. der theoretisch möglichen Menge erhalten worden.

Gegen *Salpetersäure* D. 1,4 ist Lobelanin auffallend beständig. Nach längerer Einwirkung wurde auch hier Benzoesäure isoliert, ein Teil des Nitrats war unverändert.

Spaltungsreaktionen des Lobelanins.

Thermische Zersetzung. 0,429 g Base wurden in einem kleinen Claisenkölbchen im Schwefelsäurebad unter Hochvakuum erhitzt. Oberhalb des Schmelzpunkts (99°) trat Blasenbildung ein, ohne daß am Manometer durch eine Druckerhöhung die Abspaltung eines Gases feststellbar war. Allmählich steigerte man die Badtemperatur bis auf 140° und hielt sie dort 30 Minuten lang. Aus dem braunen Rückstand konnte nichts Brauchbares herausgeholt werden, dagegen fanden sich in den beiden mit Kältegemisch gekühlten Vorlagen 0,026 g eines farblosen Destillats, das durch sein o-Nitrophenylhydrazon vom Schmelzp. 142° als *Acetophenon* gekennzeichnet wurde. Diese Menge entspricht 17 Proc. der theoretisch möglichen.

Digitized by Google

Spaltung des Benzoats. 0,670 g Lobelanin wurden unter Rühren in die Schmelze von 1 g Benzoesäure, die im Paraffinbad auf 140° erhitzt war, eingetragen und 3—4 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Erkalten wurde die rotbraune Schmelze so lange mit Äther und Lauge durchgeschüttelt; bis alles in Lösung gegangen war. Der Äther wurde dann mit verd. Salzsäure von basischen Stoffen befreit, abgedampft und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Es wurden so 0,1155 g *Acetophenon* isoliert, das sind 48 Proc. der für ein Mol berechneten Menge. Das *Phenylhydrazon* schmolz bei 103°. ($C_{14}H_{14}N_2$ [210] Ber. N 13,33, Gef. N 13,46.)

Spaltung mit verdünnter Salzsäure im Einschlußrohr. 5 g Lobelaninchlorhydrat wurden in 100 ccm 0,5 n-Salzsäure gelöst und auf 3 Röhren verteilt 6½ Stunden auf 120—130° erhitzt. In den erkalteten Röhren, die ohne Druck waren, befand sich unter der hellgelben wäßrigen Schicht ein dickes braunes Öl. Man ätherte aus, entsäuerte die gesamte Ätherlösung mit verd. Natronlauge und unterwarf zum Schluß ihren Inhalt der Wasserdampfdestillation. Zuerst ging ein Öl, dann ein fester krystalliner Körper über, insgesamt 1,68 g. Davon destillierten bei 83—84°/10 mm 0,94 g über, reines *Acetophenon*. Schmelzp. des *Phenylhydrazons* 105—106° (13,4 Proc. N statt 13,33 Proc.). Der Rückstand der Vakuumdestillation erstarrte beim Erkalten zum größten Teil. Er wurde mit wenig Petroläther angerieben und so von Öligem befreit. Aus Alkohol umkrystallisiert schmolz der Körper bei 114—115°, wie die Mischprobe mit *Fluoren*.

3,487, 3,328 mg Subst.: 11,869, 11,421 mg CO_2 und 2,009, 1,947 mg H_2O.

$C_{13}H_{10}$ (166)	Ber. C 93,93	H 6,07
	Gef. „ 94,21, 93,62	„ 6,54, 6,55.

Es wurden im ganzen 0,20 g Fluoren isoliert, das zudem noch durch Überführung in *Fluorenon* (Schmelzp. 84—85°. Mischprobe mit einem Kontrollpräparat) absolut scharf identifiziert wurde. Die 0,2 g entsprechen 9 Proc. der theoretisch möglichen Menge; eine kleine Menge dürfte der Isolierung entgangen sein. Aber der Hauptsache nach dürfte die Restmenge des mit Wasserdampf Flüchtigen (außer den gereinigten 0,94 g) aus *Acetophenon* bestanden haben, dessen Menge unter dieser sehr wahrscheinlichen Annahme nahe an 90 Proc. der Theorie herankommt.

Aus den sauren wäßrigen Laugen wurde in gleicher Weise wie vordem

Digitized by Google

beschrieben, *Methylamin* in Freiheit gesetzt. Dabei verfuhr man so, daß zuerst mit Bicarbonat und dann mit Soda abgestumpft und ätherlösliche Basen herausgenommen wurden, dann erst wurde starkes Alkali zugefügt und destilliert. Es wurden 57 Proc. der Theorie an Methylamin isoliert. Verbraucht 76,2 ccm $^n/_{10}$-HCl, gewogen 0,519 g Chlorhydrat, wenn nur Methylamin entstanden war, berechneten sich auf Grund der Titration 0,514 g Chlorhydrat. Schmelzp. (aus absol. Alkohol) 226—228° (Ber. N 20,75, Gef. N 20,92).

Aus dem Resultat der Spaltung ergibt sich, daß die Abspaltung von Methylamin mit der von Acetophenon *nicht* parallel geht. Während das Keton fast quantitativ herausgeht, ist dies für das Amin nur stark zur Hälfte der Fall. Daneben entstehen erhebliche Mengen basischer Produkte, deren Untersuchung freilich bisher nichts Förderliches ergeben hat.

Die Spaltung mit Alkalien. 1,675 g ($^5/_{1000}$ Mol) Base wurden in 8 ccm absolutem Alkohol gelöst, dazu fügte man 8 g fein gepulvertes Ätzkali und erhitzte das Gemisch unter Wasserstoff mit einer kleinen Flamme zum Sieden. Das Kölbchen war mit einem kleinen Rückflußkühler verbunden, an den sich ein mit eingestellter Salzsäure beschicktes Péligotrohr anschloß. Im Anfang färbt sich die Schmelze unter starkem Schäumen dunkelrotbraun, nach und nach aber geht die Farbe zurück und nach 25 Minuten ist sie hellockergelb geworden. Der Versuch wurde jetzt abgebrochen.

Von der vorgelegten Salzsäure waren 37,7 ccm $^n/_{10}$ abgesättigt, das entspricht 75,4 Proc. des Gesamtstickstoffs, bei einem zweiten Versuch, in dem 6 Stunden lang erhitzt wurde, waren es 78 Proc. Die flüchtige Base war wieder reines *Methylamin*. Titrationsergebnis und Wägung des Chlorhydrats stimmten haarscharf zusammen (aus 2 vereinigten Ansätzen entsprachen 45,5 ccm Verbrauch an $^n/_{10}$-HCl 0,305 g Chlorhydrat, statt 0,307 g); das Chlorhydrat schmolz bei 227° (N 20,81, statt 20,75 Proc.)

Der Inhalt des Kölbchens schied beim Verdünnen mit Wasser ein bräunliches Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde. Die Ätherlösung wurde zur Entfernung basischer Bestandteile mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt und hinterließ nach dem Trocknen 1,21 g eines schwach gelb gefärbten Öles, das im Hochvakuum in *Phenylmethylcarbinol* und *Benzhydrol* zerlegt wurde. Bei einem Spaltungsversuch, der von 7,5 g Lobelaninchlorhydrat ausging, erhielt man 4,2 g von dieser neutralen Substanz. Davon gingen unter 1—2 mm bei 100—130° Badtemperatur 0,6 g als farblose Flüssigkeit über, dann kamen bei 150—160° 1,8 g eines rasch

Digitized by Google

erstarrenden Körpers. Die flüssige Fraktion ergab, nochmals destilliert, ein einheitlich bei 92—94°/12,5 mm siedendes Destillat, reines *Phenylmethylcarbinol.*

0,1479 g Subst.: 0,4269 g CO_2 und 0,1124 g H_2O.

$C_8H_{10}O$ (122) Ber. C 78,64 H 8,25
Gef. „ 78,74 „ 8,50.

0,2 g wurden, in wenig Eisessig gelöst, mit 0,15 g CrO_3 zu *Acetophenon* oxydiert, das als o-Nitrophenylhydrazon (Schmelzp. 143°, Ber. N 16,47. Gef. 16,77) nachgewiesen wurde.

Der feste Körper wurde durch Umkrystallisieren aus Petroläther in langen farblosen Nadeln vom Schmelzp. 66—67° erhalten. Mischprobe mit *Benzhydrol.* Mit konz. Schwefelsäure orangegelbe Halochromie:

0,0985, 0,1034, 0,1219 g Subst.: 0,3069, 0,3218, 0,3773 g CO_2 und 0,0586, 0,0618, 0,0762 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O$ (184) Ber. C 84,74 H 6,57
Gef. „ 85,00, 84,90, 84,44 „ 6,66, 6,69, 7,00.

Auch das erhaltene Benzhydrol wurde mit Chromsäure in Eisessig zum Keton oxydiert. Schmelzp. 48° (Mischprobe). Das *p-Nitrophenylhydrazon des Benzophenons* wurde in einer instabilen, bisher nicht beschriebenen Form vom Schmelzp. 144° (Ber. N 13,25, Gef. N 13,07) erhalten. Weinrote Krystalle, die beim wiederholten Umkrystallisieren in die gelben Nadeln[1]) vom Schmelzp. 154° übergehen.

Reduktion von Acetophenon und Benzophenon in der Alkali-schmelze.

Um zu zeigen, daß Acetophenon unter den Bedingungen der Lobelaninspaltung zum Alkohol reduziert wird, wurden 8 g Acetophenon mit 30 g Ätzkali und 30 ccm absol. Alkohol im Stickstoffstrom 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt.

Es wurden dabei 1,3 g *Phenylmethylcarbinol* isoliert; Siedep. 93°/12 mm (Ber. C 78,64, H 8,25, Gef. 78,38, 8,29). In gleicher Weise ging *Benzophenon* und zwar quantitativ in *Benzhydrol* über.

Um festzustellen, ob Benzhydrol unter den Bedingungen der Säurespaltung in Fluoren übergehe, wurden 0,5 g mit 10 ccm 0,5 n-Salzsäure 6 Stunden auf 120—130° erhitzt. Ein Teil des Benzhydrols war unzersetzt, der Rest war in *Benzhydroläther* (Schmelzp. 108—109°, Halochromie, Mischschmelzpunkt mit Fluoren 80—86°) übergegangen.

II. Lobelanidin. (W. Hermsen).

Isolierung der Base. Ihre Salze.

Die Mutterlaugen, aus denen Lobelaninchlorhydrat, wie beschrieben, auskrystallisiert ist, werden mit Wasser verdünnt,

[1]) E. Heyde, B. 32, 1814 (1899).

Digitized by Google

dann destillert man aus der beinahe neutralen Lösung Alkohol und Äther im Vakuum ab und bringt durch Zugabe von etwa $^1/_{10}$ Mol 1 n-NaOH braune Schmieren zur Ausfällung. Die klare abgegossene Lösung wird mit Kaliumnitrat in der Kälte gesättigt, wobei schmierige Nitrate ausgeschieden werden. Nach 2 Tagen gießt man die überstehende Flüssigkeit ab, spült mit Wasser nach und digeriert den Rückstand mit *wenig* Aceton. Nach einiger Zeit ist ein Teil der Nitrate krystallinisch geworden; man saugt ihn ab und wäscht mit verd. Alkohol nach. Dann wird mehrfach aus 50-proc. Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzp. 212—213° (u. Zers.) des *Lobelanidin-nitrats* erreicht ist. In den Mutterlaugen ist das später (S. 63) beschriebene *Iso-lobelanin* als Nitrat enthalten. Die Ausbeute an beiden Basen, namentlich an der zweiten, ist gering. Die *freie Lobelanidinbase* stellt man dar, indem man die konz. Lösung des Nitrats in heißem verdünnten Alkohol unter Rühren langsam in überschüssige Sodalösung eingießt. Die farblosen Flocken werden abgesaugt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose, breite, fast blättrige oder schuppenartige Prismen vom Schmelzp. 150°. Leicht löslich in Aceton, Benzol u. Pyridin, schwerer in den kalten Alkoholen, schwer löslich in Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser. Lobelanidin erwies sich bei wechselnden Konzentrationen und in verschiedenen Lösungsmitteln (Pyridin, Chloroform) als inaktiv (Schöpf).

5,603, 5,409, 4,182, 4,599 mg Subst.: 16,009, 15,490, 11,985, 13,038 mg CO_2 und 4,402, 4,175, 3,266, 3,596 mg H_2O. — 6,167 mg Subst.: 0,223 ccm N (12°, 741 mm).

$C_{22}H_{29}O_2N$ (339)

Ber. C 77,82	H 8,62		N 4,13
Gef. „ 77,94, 78,13, 78,18, 77,84	„ 8,79, 8,64 8,74, 8,75		„ 4,23.

Lobelanidin ist im Hochvakuum ohne jede Zersetzung destillierbar. Chromsäure wirkt im Laufe mehrerer Tage in Eisessig auf die Base nicht merklich ein, auch nicht nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad. Selbst von rauchender Salpetersäure wird die Substanz bei Wasserbadtemperatur nur langsam angegriffen, so daß eine sekundäre Alkoholgruppe im Molekül wenig wahrscheinlich erscheint. Die Farbreaktionen des Alkaloids sind ebenso, wie die des Lobelanins, wenig charakteristisch. Die Salze krystallisieren gut. Das *Chlorhydrat*

Digitized by Google

krystallisiert aus verdünntem Alkohol in prismatischen, häufig zu Sternchen gruppierten Nadeln. Der Schmelzp. liegt bei 135 bis 138° nach vorheriger Bildung einer trüben Schmelze. Das Bromhydrat schmilzt bei 188—190°.

Lobelanidin aus Lobelanin (C. Schöpf).

1,5 g Lobelanin wurden mit etwas überschüssiger Essigsäure in 50 ccm Wasser zur Lösung gebracht. Im Laufe von 8 Stunden trug man bei 15° insgesamt 300 g 2-proc. Natriumamalgam unter Turbinieren ein und sorgte durch Zutropfen von Eisessig dafür, daß die Lösung immer schwach sauer blieb. Nach Verbrauch des Amalgams wurde das Quecksilber im Scheidetrichter abgelassen, die Lösung alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der mit Kaliumcarbonat getrocknete Ätherauszug hinterließ nach dem Verdampfen des Äthers einen öligen Rückstand, in dem sich allmählich Krystalle bildeten. Nach einigem Stehen befreite man die Krystallisation durch Digestion mit wenig kaltem Äther von dem anhaftenden Öl und gewann so 0,25 g fast reines *Lobelanidin* (Schmelzp. 145 bis 146°), das nur aus Alkohol umkrystallisiert zu werden brauchte, um den scharfen Schmelzpunkt dieser Base (149—150°, Mischprobe) zu erreichen. Der Vergleich mit dem aus der Pflanze dargestellten Lobelanidin bestätigte die vollkommene Identität. Um jeden Irrtum auszuschließen, wurde aus dem synthetischen Präparat das *Chlorid* (Schmelzp. 139—140°, Mischprobe) und das *Nitrat* (Schmelzp. 213°) dargestellt.

Diacetyl-lobelanidin.

0,5 g der Base wurden mit 1 ccm Essigsäureanhydrid 5 Minuten lang gekocht. Nachdem der Überschuß an Anhydrid durch Hinzufügen von wenig Wasser zersetzt war, krystallisiert das Acetat der Diacetylbase nach kurzem Reiben mit dem Glasstab aus. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 75°. Durch Zerlegung des Acetats mit Soda erhielt man die freie Diacetylverbindung als nicht krystallisierendes Öl, leicht löslich in Äther und Petroläther und in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Dagegen krystallisierte das Chlorid sehr gut, als man die Lösung der Base in Äther mit ätherischer Salzsäure neutralisierte. Farblose, zu Rosetten gruppierte

Digitized by Google

Prismen, die in Alkohol leicht löslich sind, sich aber aus Alkohol-Äther umkrystallisieren lassen. Schmelzp. 214—215°.

4,226 mg Subst.: 10,497 mg CO_2 und 2,811 mg H_2O. — 6,575 mg Subst.: 0,176 ccm N (12°, 738 mm).

$C_{25}H_{33}O_4N.HCl$ (459,4) Ber. C 67,86 H 7,45 N 3,05
Gef. „ 67,76 „ 7,44 „ 3,12.

Dibenzoyl-lobelanidin.

0,5 g Base, in wenig Pyridin gelöst, wurden mit 1 g Benzoylchlorid versetzt; die Lösung, die bald breiig wurde, erhitzte man noch 10 Minuten auf dem Wasserbad, nahm nach dem Erkalten mit Äther das Pyridin weg und krystallisierte das Unlösliche aus 60-proc. Alkohol um. Farblose, zu Rosetten vereinigte Prismen, Schmelzp. 239—240° (Rotfärbung u. Zers.). Schwer löslich in Chloroform und Wasser.

Zur Analyse war noch mehrfach aus verd. Alkohol umkrystallisiert worden.

4,117, 4,689 mg Subst.: 11,156, 12,749 mg CO_2 und 2,556, 2,908 mg H_2O. — 5,065, 6,148 mg Subst.: 0,113 (12°, 741 mm), 0,133 (12°, 741 mm) ccm N.

$C_{36}H_{37}O_4N.HCl$ (583,4) Ber. C 74,00 H 6,56 N 2,40
Gef. „ 73,92, 74,17 „ 6,95, 6,94 „ 2,60, 2,53.

Die freie Base krystallisiert aus Alkohol in zu Büscheln vereinigten Prismen vom Schmelzp. 109—110°,

Lobelanidin-jodmethylat.

0,5 g Base wurden in 3 ccm trocknem Benzol mit 1 g Methyljodid im Einschlußrohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Das quantitativ abgeschiedene schwach gelb gefärbte Additionsprodukt wurde nach dem Absaugen aus wenig Aceton oder Essigester umkrystallisiert. Die erhaltenen farblosen derben Prismen waren jetzt schwerer löslich in Aceton, lösten sich aber bei geringem Wasserzusatz sofort. Der Schmelzpunkt des Jodmethylats ist, obwohl die Substanz rein ist, nicht scharf. Man erhält bei 173—175° eine trübe Schmelze, die erst oberhalb 200° klar wird. Am Licht färbt sich das Salz oberflächlich schwach gelb.

4,827 mg Subst.: 10,096 mg CO_2 und 3,000 mg H_2O. — 6,980 mg Subst.: 0,1548 ccm N (11°, 742 mm). — 10,160 mg Subst.: 0,225 ccm N (10,5°, 738 mm).

$C_{32}H_{33}O_2NJ$ (481) Ber. C 57,37 H 6,70 N 2,91
Gef. „ 57,06 „ 6,96 „ 2,60, 2,59.

Digitized by Google

Die *quartäre Ammoniumbase* wurde, wegen der geringen Löslichkeit des Jodmethylats in Wasser, in wäßriger Acetonlösung mit Silberoxyd aus dem Salz hergestellt. Nachdem das Aceton abdestilliert war, schied konz. Kalilauge das Methylhydroxyd in schönen, glänzenden, farblosen Prismen ab, die, nach dem Absaugen und vorsichtigem Waschen mit wenig Wasser im Vakuum getrocknet, bei 152° (u. Zers.) schmolzen. Das Hydrat der Ammoniumbase, das so erhalten wurde, war in Chloroform löslich und konnte auch aus der wäßrigen Lösung in dieses Lösungsmittel hineingeschüttelt werden.

Bei der *thermischen Zersetzung*, die erst von 180° ab und langsam vor sich ging, gaben nur etwa 25 Proc. vom Stickstoff flüchtige Basen, sehr viel verharzte und ein gut Teil der Substanz wurde, obwohl man mit der Temperatur bis auf 260° gegangen war, als Lobelanidin aufgefunden.

Ebenso beständig zeigte sich das *Methylhydroxyd der dibenzoylierten Base*. Das Jodmethylat, gleich dem des Lobelanidins dargestellt, bildet, aus wasserhaltigem Essigester umkrystallisiert, farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 156° (u. Zers.). Als die wie oben gewonnene Lösung der Base eingedampft und der Rückstand im Vakuum auf 170—180° erhitzt wurde, destillierte wenig Acetophenon über und es sublimierte etwas Benzoesäure ab. Der Rückstand war zum größten Teil in Äther löslich und bestand in der Hauptsache aus zurückgebildetem Dibenzoyl-lobelanidin.

Thermische Zersetzung des Lobelanidins. Als die freie Base, mit der dreifachen Menge wasserfreien Aluminiumoxyds gemischt, direkt erhitzt wurde, destillierte, ohne daß dabei eine Aminbase nachzuweisen war, eine geringe Menge *Acetophenon* über. Es wurde mit Wasserdampf übergetrieben und in sein *o-Nitrophenylhydrazon* verwandelt, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 142° schmolz.

1,887, 2,155 mg Subst.: 0,269 (10°, 740 mm), 0,305 (11°, 740 mm) ccm N.

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ (255) Ber. N 16,47 Gef. 16,77, 16,55.

Auch bei der Destillation unter 12 mm über Tonerde wurde *Acetophenon* erhalten; daneben aber im wesentlichen unzersetzte Base.

Dichlor-lobelan.

1 g Lobelanidin wird unter Eiskühlung nach und nach in 2 ccm Phosphortrichlorid eingetragen. Es tritt sofort Reaktion ein und die Base löst sich. Zum Schluß soll alles gelöst sein

Digitized by Google

— andernfalls erwärmt man vorsichtig —, die Farbe der Lösung soll sich keinenfalls über Weingelb vertiefen. Das überschüssige Säurechlorid wird hierauf im Vakuum verdampft, den zähen Rückstand nimmt man in sehr wenig Alkohol auf und setzt die freie Base aus dem Chlorhydrat in Freiheit, indem man die Lösung in verdünntes Ammoniak eingießt und dann ausäthert. Nach dem Trocknen der Ätherlösung mit Soda wird die im Äther gelöste Base mit ätherischer Salzsäure bis zum Neutralpunkt ausgefällt. Nach Klärung der Flüssigkeit gießt man von dem harzigen Niederschlag ab und bringt diesen mit absolutem Alkohol gerade zur Lösung. Nach kurzer Zeit, beschleunigt durch Reiben, scheiden sich farblose rhomboedrische Krystalle von Dichlor-lobelan-chlorhydrat ab. Ausbeute 0,7 g = 60% der Theorie. Nach dreimaligem Umkrystallisieren des Salzes aus Alkohol-Äther blieb sein Schmelzp. bei 158—159° (u. Zers.) stehen. Die Base ist nicht krystallisiert erhalten worden.

4,489, 5,465 mg Subst.: 10,642, 12,864 mg CO_2 und 2,628, 3,322 mg H_2O.
$C_{22}H_{27}NCl_2.HCl$ (412,4) Ber. C 63,98 H 6,84
Gef. „ 64,64, 64,20 „ 6,55, 6,80.

Lobelan.

2,2 g Dichlor-lobelan, in 50 ccm feuchtem Äther gelöst, wurden anfangs unter Kühlung, später bei Raumtemperatur und unter häufigem Schütteln, der Einwirkung von 8 g verquecksilbertem Aluminiumgries (nach H. Wislicenus) 24 Stunden lang überlassen. Dann saugt man ab, löst das Tonerdehydrat zur Gewinnung adsorbierter Base so weit als möglich in Natronlauge und äthert die trübe Lösung einige Male aus. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit Pottasche getrocknet, dann fällt man die entchlorte Base mit der zur Neutralisation eben nötigen Menge in Äther gelöster Salzsäure. Nach eingetretener Klärung gießt man ab und bringt das harzige Salz durch wenig absoluten Alkohol zur Krystallisation. Ausbeute 1,7 g Chlorhydrat = 82 Proc. der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 194 bis 195°. Zum Umkrystallisieren diente absoluter Alkohol und Äther.

3,233 mg Subst.: 9,056 mg CO_2 und 2,671 mg H_2O
$C_{22}H_{29}N.HCl$ (343,5) Ber. C 76,82 H 8,79
Gef. „ 76,42 „ 9,24.

Digitized by Google

Die *freie Base* wird wie üblich durch Zersetzung des Chlorhydrats mit Soda unter Ausäthern gewonnen. Im Hochvakuum ging die Substanz bei einer Badtemperatur von 190—195° (Siedep. etwa 175°) völlig konstant als farbloses, dickflüssiges Öl über, das bis jetzt auch nach einjährigem Stehen nicht krystallisiert ist; die Base ist in allen Lösungsmitteln außer Wasser leicht löslich.

3,418, 6,296, 5,862 mg Subst.: 10,847, 19,875, 18,480 mg CO_2 und 2,860, 5,345, 4,980 mg H_2O

$C_{22}H_{29}N$ (307)	Ber. C 85,93	H 9,51	
	Gef. „ 86,55, 86,10, 85,98	„ 9,36, 9,50, 9,51.	

Lobelan ist, aber mit schlechterer Ausbeute, auch bei der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig, sowie von Natriumamalgam aus Dichlor-lobelan gewonnen worden.

Jodmethylat. Beim Versetzen der Ätherlösung der Base mit Methyljodid scheidet sich das quartäre Salz alsbald krystallinisch ab. Aus Methylalkohol krystallisiert es in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 234—235°. Schwer löslich in Wasser. Eine kleine Menge wurde in wäßriger Acetonlösung mit Silberoxyd zur Base umgesetzt, deren klare Lösung eingedampft wurde. Beim Erhitzen des Rückstandes auf 180° gingen flüchtige Basen nur spurenweise über. Nach Styrol und Benzylcyclohexen wurde vergeblich gesucht. Dagegen ließ sich aus dem Rückstand von der Destillation zurückgebildetes Lobelan isolieren und als Jodmethylat nachweisen.

III. Lobelin.

Die in der vorläufigen Mitteilung[1]) für das Hauptalkaloid angenommene Summenformel $C_{23}H_{29}O_2N$ muß, nachdem seine Beziehungen zum Lobelanidin erkannt worden sind, nun durch die Formel $C_{22}H_{27}O_2N$ ersetzt werden. Die früheren Analysen der Base stimmen zwar besser auf den alten Wert, die des Chlorhydrats dagegen haarscharf auf die zweifellos richtige Formel. Früher gelang der Nachweis einer OH-Gruppe nicht, der jetzt erbracht wird. Es sei daran erinnert, daß Lobelin optisch aktiv ist, die beiden andern Alkaloide aber nicht.

---

[1]) B. **54**, 1784 (1921).

Digitized by Google

Überführung von Lobelin in Lobelanidin (C. Schöpf).

0,5 g Lobelin, in 30 ccm verdünnter Essigsäure gelöst, wurden im Verlauf von 4 Stunden bei 10—15° mit 300 g 2-proc. Natriumamalgam reduziert; durch Zutropfen von 30-proc. Essigsäure sorgte man für dauernd saure Reaktion. Zum Schluß wurde mit Soda alkalisch gemacht, ausgeäthert und nach der üblichen Verarbeitung ein krystallisierter Rückstand erhalten, der, mit etwas Äther von Schmiere befreit, den Schmelzpunkt des reinen Lobelanidins (148—149°, Mischprobe) aufwies. In allen Eigenschaften bestand Übereinstimmung.

Benzoyl-lobelin (W. Hermsen).

0,25 g Lobelin wurden in möglichst wenig Pyridin warm gelöst, die rasch in Eis abgekühlte Lösung versetzte man, ehe die Base wieder herauskam, mit 5 Tropfen Benzoylchlorid. Durch absoluten Äther wird aus der weinroten Lösung eine rötliche zähe Masse ausgefällt, die man mit mehrfach erneuertem Äther gründlich verreibt, bis sie pulvrig und nur noch schwach gelb gefärbt und bis alles Pyridin weggenommen ist. Durch kurzen Aufenthalt im Vakuum verliert die Salzmasse den anhaftenden Äther. Hierauf digeriert man den Rückstand 2—3mal mit wenig Wasser, um das salzsaure Pyridin zu entfernen. und verreibt nach dem Abgießen des Wassers das wieder zäh gewordene ungelöste Salz mit wenig Alkohol. Es geht anfangs in Lösung, scheidet sich aber bald gut krystallisiert und farblos wieder aus. Schmelzp. 155—157° (unter Zersetzung und Rotfärbung). Das Salz krystallisiert mit 1 Mol H_2O.

4,026 mg Subst., 2 Stunden bei 110° getrocknet, verloren 0,154 mg, das sind 3,83 Proc.; ber. für 1 Mol H_2O 3,64 Proc. — 4,075, 4,185 mg Subst.: 10,485, 10,788 mg CO_2 und 2,507, 2,558 mg H_2O. — 9,740 mg Subst.: 0,2510 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{20}H_{31}O_3N.HCl + H_2O$ (495,5) Ber. C 70,20 H 6,91 N 2,84
Gef. „ 70,17, 70,31 „ 6,88, 6,84 „ 2,97.

3,872 mg Subst. (getrocknet): 10,288 mg CO_2 und 2,280 mg H_2O.

$C_{20}H_{31}O_3N.HCl$ (477,5) Ber. C 72,85 H 6,75
Gef. „ 72,46 „ 6,59.

Chloro-lobelid[1]) (W. Hermsen).

0,1 g Lobelin wurde unter Eiskühlung nach und nach mit wenig Phosphortrichlorid zusammengebracht; die Base geht im

[1]) Dem Namen „Chlorocodid" nachgebildet.

Digitized by Google

Verlauf der Reaktion in Lösung. Der Überschuß des Säurechlorids wird durch Einstellen des Reagenzglases, in dem die Umsetzung ausgeführt worden war, in einen Vakuumexsiccator verflüchtigt, dann nimmt man die chlorhaltige Base nach Zugabe von verdünnter Sodalösung in Äther auf, trocknet die Ätherlösung mit Kaliumcarbonat und fällt hierauf mit ätherischer Salzsäure. Die Salzfällung wird nach Klärung des Äthers, der zuerst abgegossen wird, in wenig absolutem Alkohol gelöst, dazu fügt man so viel Äther, daß die Lösung eben noch klar bleibt. Nach einigen Tagen ist das Chlorhydrat des Chlorolobelids in derben farblosen Prismen auskrystallisiert. Schmelzp. 172—174° (unter Zersetzung).

6,645 mg Subst.: 16,873 mg CO_2 und 4,133 mg H_2O.

$C_{22}H_{26}ONCl.HCl$ (392) Ber. C 67,33 H 6,94
Gef. „ 67,20 „ 6,95.

IV. Iso-lobelanin (W. Hermsen).

Bei der Reinigung des Lobelanidin-nitrats, wie sie oben (S. 56) beschrieben wurde, fielen alkoholische Mutterlaugen an, aus denen ein unscharf und niedrig schmelzendes Salzgemisch isoliert wurde. Man setzte daraus die Basen in Freiheit und fand in den alkoholischen Lösungen, aus denen das schwerer lösliche Lobelanidin der Hauptmenge nach sich ausgeschieden hatte, eine weitere Base, die, durch mehrfache Krystallisation aus 95-proc. Alkohol gereinigt, bei 120—121° schmolz und ähnlich der Begleitbase durch die Größe und Schönheit ihrer Krystallform ausgezeichnet ist. Sie ist in den üblichen Lösungsmitteln etwas leichter löslich als Lobelanidin und wie dieses optisch *inaktiv*.

Die zahlreichen Analysen sprechen übereinstimmend für die Zusammensetzung $C_{22}H_{25}O_2N$.

5,134, 4,590, 4,400, 5,405, 4,096, 4,606 mg Subst.: 14,884, 13,304, 12,735, 15,590, 11,862, 13,305 mg CO_2 und 3,486, 3,220, 2,890, 3,505, 2,750, 2,960 mg H_2O. — 5,571, 4,489 mg Subst.: 0,2118 (12°, 741 mm), 0,1721 (10°, 741 mm) ccm N.

$C_{22}H_{25}O_2N$ (335) Ber. C 78,76 H 7,52 N 4,18
Gef. „ 79,09, 79,07, 78,94 „ 7,60, 7,85, 7,35 „ 4,44, 4,51
„ 78,67, 78,98, 78,78 „ 7,26, 7,51, 7,19.

Salze. Nitrat; aus verdünntem Alkohol farblose breite, fast rechtwinklig abgeschnittene, häufig zu Sternchen gruppierte Prismen. Schmelzpunkt 193° (Rotfg. unter Zers.).

Digitized by Google

Chlorhydrat. Schmelzpunkt nach mehrfacher Krystallisation aus absolutem Alkohol 201—202°. Habitus ähnlich dem des Nitrats; die Basis der Prismen ist hier jedoch stark geneigt.

3,802 mg Subst.: 9,904 mg CO_2 und 2,424 mg H_2O.

$C_{22}H_{25}O_2N.HCl$ (371,5)	Ber. C 71,04	H 7,05
	Gef. „ 71,07	„ 7,13.

Jodmethylat. Aus den Komponenten in Benzollösung. Farblose, breite Prismen, die sich am Licht gelb färben. Schmelzp. 183—184°.

Isolobelanin wird von Benzoylchlorid in Pyridinlösung *nicht* angegriffen, enthält also wohl keine Hydroxylgruppe; die Base wurde unverändert zurückerhalten. Beim Erhitzen wird, wie bei Lobelin *Acetophenon* abgespalten. Die Reduktion mit Natriumamalgam, wie sie bei diesen Alkaloiden vorgenommen wurde, gibt hier *kein* Lobelanidin.

Die Operation wurde, wie auf S. 57 beschrieben, ausgeführt. Die erhaltenen harzigen Basen wurden beim Behandeln mit Aceton teilweise krystallinisch und es gelang, eine schwer lösliche Substanz vom hohen Schmelzp. 217—218° (vorher Sintern unter Rotfärbung) in farblosen, derben Prismen zu isolieren. Das Chlorhydrat krystallisierte aus Alkohol–Äther in zu Sternchen angeordneten Nadeln. Schmelzp. 247—248°.

4,120 mg Subst.: 10,708 mg CO_2 und 2,940 mg H_2O.

$C_{22}H_{29}O_2N.HCl$	Ber. C 70,27	H 8,04
	Gef. „ 70,88	„ 7,99.

Nach dieser *einen*, zwar nicht scharf stimmenden Analyse scheint es, als ob auch Isolobelanin zu einem *Iso-lobelanidin* reduziert würde und als ob neben der Lobelinreihe eine Isoreihe, deren Isomerie vielleicht auf anderer Lagerung der O-Brücken beruht, existierte.

V. **α- und β-Phenäthyl-cyclohexylamin** (O. Dragendorff).

Zur Synthese dieser beiden Amine standen an sich zwei Methoden zur Verfügung. Man konnte Cyclo-hexylbromid mit Phenäthylamin umsetzen (1) oder Cyclohexylamin mit Phenäthylbromid (2).

1) $C_6H_{11}Br + H_2N.C_2H_4.C_6H_5$
2) $C_6H_{11}NH_2 + Br.C_2H_4.C_6H_5$ $\rightarrow$ $C_6H_{11}NH.C_2H_4.C_6H_5$.

Der erste Weg versagte, nur der zweite führte zum Ziel. Ging man vom Cyclohexylbromid aus, so wurde jedesmal bei

Digitized by Google

Einwirkung der Base HBr abgespalten und glatt *Cyclohexen* gebildet; nach 2) dagegen entstand glatt die erwartete sekundäre Base.

Diese verschiedene Reaktionsweise ist nicht ohne theoretisches Interesse. Man wird kaum fehlgehen, wenn man die Wechselwirkung zwischen einem Alkylhalogenid und einer Aminbase nach Art einer Salzbildung, wobei das Halogen ionogen wird, auffaßt; gleichzeitig wird die Alkylgruppe vom Stickstoff koordinativ gebunden. Wenn damit der Reaktionsmechanismus erschöpfend dargestellt wäre, so müßten die Vorgänge 1) und 2) gleichartig verlaufen. Da dem nicht so ist, so muß man annehmen, daß der Bildung des *Ammonium*salzes diejenige eines labilen Primärproduktes vorausgeht, das für die beiden Reaktionen *verschieden* ist und sich — in der erwähnten Art und Weise — nach verschiedener Richtung weiter verändert. Auch für den Vorgang 2) wurde bei zu hoher Temperatur (> 50°) Abspaltung von HBr unter Auftreten von *Styrol* beobachtet.

α-Phenäthyl-cyclohexylamin.

18,5 g *α-Phenäthylbromid* — der Alkohol wurde nach Grignard aus Benzaldehyd und Methylmagnesium-jodid, das Bromid daraus nach Rupe[1]) dargestellt — läßt man mit 20 g *Cyclohexylamin*[2]) 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen und erwärmt das zum großen Teil erstarrte Gemisch noch 10 Stunden lang auf 50°. Geht man mit der Temperatur höher, so entstehen merkliche Mengen *Styrol* (bei 100° wurden aus 15 g Bromid 2 g davon isoliert).

Das gebildete Salz wird mit absolutem Äther digeriert und abgesaugt; es ist fast reines Cyclohexylamin-bromhydrat; 16,5 g entsprechend 9,1 g (also der Hälfte der eingesetzten Menge) Base. Aus der Ätherlösung fällt man mit ätherischer Salzsäure 20,8 g Chlorhydrat der sekundären Base. Aus seiner konz. wäßrigen Lösung wird diese selbst durch starkes Alkali frei gemacht, restlos in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen der Ätherlösung mit Ätzkali im Vakuum destilliert. Siedep. 135°/10 mm. Farbloses, fast geruchloses Öl.

[1]) B. 47, 3074 (1914).

[2]) Das Präparat verdanken wir dem Entgegenkommen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

Digitized by Google

0,1140 g Subst.: 0,3467 g CO_2 und 0,1071 g H_2O; 0,1421 g Subst.: 8,9 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{14}H_{21}N$ (203) Ber. C 82,69 H 10,42 N 6,89
Gef. „ 82,97 „ 10,51 „ 7,20.

Das *Bromhydrat* der Base krystallisiert aus Alkohol-Äther in farblosen Nadeln. Schmelzp. 251—252°.

Jodmethylat des α-Phenäthyl-methyl-cyclohexyl-amins.

Auf übliche Weise sind wir durch erschöpfende Methylierung der sekundären Base aus unverständlichen Gründen nicht ans Ziel gelangt. Daher wurden 4,2 g sekundäres Amin mit 10 g Methyljodid und 100 ccm $^n/_1$-NaOH 10 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt; nach Zugabe von weiteren 5 g setzte man dies noch 2 Stunden lang fort, destillierte dann das nicht umgesetzte Methyljodid auf dem Wasserbad weg, ätherte die wäßrige Lösung zur Sicherheit aus und extrahierte schließlich im Apparat 3 Stunden lang mit Chloroform. Der Chloroformauszug wurde mit Pottasche getrocknet, dann das Lösungsmittel weggedampft und der Rückstand in absolutem Aceton gelöst und diese Lösung bis zur beginnenden Prüfung mit absolutem Äther versetzt. Die nach einigem Stehen gebildete dicke Krystallkruste wurde nach dem Verreiben mit Äther abgesaugt (5,6 g), das noch gelbe Jodmethylat auf gleiche Weise nochmals umkrystallisiert. Farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 149°. In Wasser ziemlich schwer löslich, scheidet sich leicht daraus ölig ab.

0,1275 g Subst.: 0,0828 g AgJ.

$C_{16}H_{26}NJ$ (359) Ber. J 35,33 Gef. J 35,10.

Hofmannscher Abbau des Jodmethylats.

3 g Jodmethylat wurden in 70 ccm Wasser gelöst und mit einem kleinen Überschuß Silberoxyd unter Schütteln umgesetzt. Die filtrierte klare Lösung ließ man in einen im Paraffinbad auf 120° erhitzten Destillierkolben eintropfen, wobei alsbald Zersetzung der Ammoniumbase eintrat. Die Spaltstücke, *Cyclohexyl-dimethyl-amin* und *Styrol* destillierten mit den Wasserdämpfen über und wurden in einer mit Salzsäure beschickten Vorlage aufgefangen. Das Styrol wurde ausgeäthert und in das Dibromid (Schmelzp. 73—74°, Mischprobe) verwandelt. Die salzsaure Lösung dampfte man ein, schied die Base durch

Digitized by Google

starkes Alkali ab, nahm sie in Äther auf und fällte mit ätherischem Bromwasserstoff das sofort krystallisierende Bromid vom Schmelzp. 197°.

0,0633 g Subst.: 0,0569 g AgBr.

$C_8H_{17}N.HBr$ (208) Ber. Br 38,40 Gef. Br 38,25

Es wurden 1,55 g Styrol-dibromid und 1,2 g vom Bromid der tertiären Base isoliert, das sind jeweils 70 Proc. d. Th.

β-Phenäthyl-cyclohexylamin.

7,5 g Cyclohexylamin und 15 g β-Phenäthylbromid[1]) wurden $^1/_2$ Stunde lang auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Der krystallin erstarrte Kolbeninhalt wurde mit absolutem Äther digeriert und abgesaugt. 19,5 g. Aus dem Bromhydrat wurde durch starkes Alkali die Base abgeschieden, ausgeäthert und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Nach einem Vorlauf von Cyclohexylamin (38—50°/15 mm, 2 g) destillierte die Hauptmenge bei 152°/13 mm (bei anderen Versuchen 164°/22 mm, 148—149°/11 mm) als farbloses, kaum riechendes Öl über. 12 g.

0,1280 g Subst.: 0,3738 g CO_2 u. 0,1166 g H_2O.

$C_{14}H_{21}N$ (203) Ber. C 82,69 H 10,42

Gef. „ 82,91 „ 10,61.

Das Bromhydrat ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisiert daraus in farblosen Nadeln. Schmelzp. 232—233°.

0,0675 g Subst.: 3,10 ccm N (26°, 723 mm). — 0,1340 g Subst.: 0,0886 g AgBr.

$C_{14}H_{21}N.HBr$ (284) Ber. N 4,93 Br 28,12

Gef. „ 5,04 „ 28,14.

Nach der sekundären Base wurde bei höherer Temperatur noch ein dickflüssiges, gelbgrünes Öl überdestilliert, das ein in Wasser sehr schwer lösliches Bromhydrat vom Schmelzp. 168° gab, der Analyse nach das Salz der tertiären Base $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_2N.C_6H_{11}$.

Jodmethylat des β-Phenäthyl-methyl-cyclohexyl-amins.

Das sekundäre Amin (3 g) ließ man unter Rückfluß mit 6 g Methyljodid in Reaktion treten. Man fügte nach deren Abklingen 5 ccm absoluten Methylalkohol und abwechselnd methylalkoholisches Kali (im ganzen 6 ccm 10-proc.) und weiteres

[1]) Dargestellt aus β-Phenyläthylalkohol, den wir der Firma Schimmel u. Co., Leipzig-Miltitz verdanken, und Phosphortribromid [Rupe, A. 395, 114 (1913)].

Digitized by Google

Methyljodid (6 g) zu, bis die Lösung neutral wurde. Das Lösungsmittel wurde verdampft, aus dem Rückstand wurde mit wenig kaltem Wasser das Kaliumjodid herausgelöst, das Jodmethylat abgesaugt (5,1 g) und aus absolutem Alkohol und Äther umkrystallisiert. Farblose Nadeln, Schmelzp. 133°.

0,0776 g Subst.: 0,0503 g AgJ.

$C_{16}H_{26}NJ$ (359) Ber. J 35,38 Gef. J 35,04.

In heißem Wasser sehr schwer löslich, kommt beim Erkalten als Öl heraus.

Hofmannscher Abbau des Jodmethylats.

Mit Silberoxyd ließ sich die Ammoniumbase nicht frei machen, sie wurde oxydiert und es entstanden gelbbraune Lösungen mit teilweise zersetzter Substanz. Daher wurde nach dem Vorgang von Freudenberg Thalliumhydroxyd und zwar mit Erfolg verwendet.

Die Lösung von 2,5 g Thallosulfat in 25 ccm Wasser wurde mit 0,85 g Ätzbaryt (heiß gelöst) eingeengt. Ohne filtriert zu werden diente die trübe Lösung dazu, um aus 3 g Jodmethylat in 30 ccm Alkohol die Base frei zu machen. Das niederfallende Thallojodid hebt die feine Verteilung des Bariumsulfats auf, so daß leicht und klar filtriert werden kann; die Kohlensäure der Luft wurde dabei ausgeschlossen.

Die Zersetzung der quartären Ammoniumbase wird in der gleichen Weise vorgenommen, wie es für die isomere α-Verbindung auf S. 66 geschildert ist. Es wurden 1,4 g *Styroldibromid* vom Schmelzp. 72° (64 Proc. d. Th.) und 1,05 g *Cyclohexyl-dimethylammoniumbromid* vom Schmelzp. 196—197° (61 Proc.) isoliert.

Styroldibromid. 6,860 mg Subst.: 9,075 mg CO_2 und 1,910 mg H_2O.

$C_8H_8Br_2$ (264) Ber. C 36,39 H 3,05

Gef. „ 36,09 „ 3,12.

Bromhydrat der Base. 0,0608, 0,0782 g Subst.: 0,0548, 0,0708 g AgBr.

$C_8H_{17}N.HBr$ (208) Ber. Br 38,40 Gef. Br 38,36, 38,53.

Di-β-phenäthyl-methylamin $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_2.N.CH_3$.

wurde als Nebenprodukt erhalten neben β-Phenäthyl-methylamin bei der Umsetzung von β-Phenäthylbromid mit 30-proc. alkoholischer Methylaminlösung.[1]) Farbloses Öl vom Siedep. 188°/13 mm (Ber. C 85,30 H 8,85. Gef. C 84,51, H 8,95). Das Pikrat schmilzt bei 101°.

[1]) Nach Barger u. Ewins, Soc. **97**, 2255 (1910).

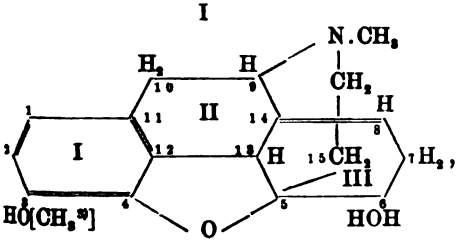
Digitized by Google

Zur Konstitutionsfrage der Morphiumalkaloide. III[1]);

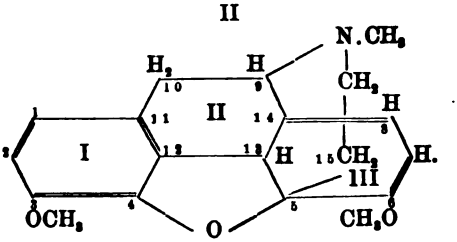
von *Heinrich Wieland* und *Munio Kotake.*

Die Frage nach der Konstitution des *Morphins* und der ihm nahe verwandten Alkaloide *Codein* und *Thebain* ist trotz der jahrzehntelangen ungemein erfolgreichen Bearbeitung des Gebiets durch Forscher wie Vongerichten, Knorr, Pschorr und Freund noch nicht zur Ruhe gekommen. Die Strukturformeln für Morphin (I) und Thebain (II) vom Jahre 1907, die den Abschluß und Niederschlag dieser Experimentalarbeiten darstellen[2]), haben da und dort Beanstandung erfahren und man hat mehrfach versucht, sie in diesem oder jenem Punkt zu verändern.

I



II



An den Elementen der Formeln, dem Kohlenstoffgrundsystem, der Verteilung und Haftung der 3 Sauerstoffatome, der Natur und dem Bindungsort des Stickstoffs, hat man nicht gerüttelt. Nur die Verknüpfungsstelle des Kohlenstoffs 15 der am Stickstoff hängenden „Seitenkette" und die innere Beschaffenheit von Ring III hat nicht allgemeinen Anklang gefunden.

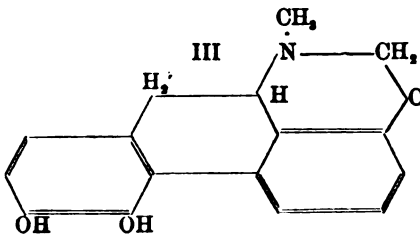
Mit Recht wird als ein Mangel der Knorr-Hörleinschen Formel empfunden, daß in ihr die wichtigen Beziehungen und Übergänge zu *Isochinolin*derivaten, deren völlige Aufklärung den Untersuchungen von R. Pschorr zu verdanken ist, keinen Ausdruck finden. Es ist dies einmal die bei der Einwirkung starker Säuren unter Wasserabspaltung erfolgende Umwandlung des *Morphins* in *Apomorphin* (III) und der unter analogen Be-

[1]) I und II A. **382**, 306 (1911); **433**, 267 (1923).
[2]) Knorr u. Hörlein, B. **40**, 3341 (1907).
[3]) Codein.

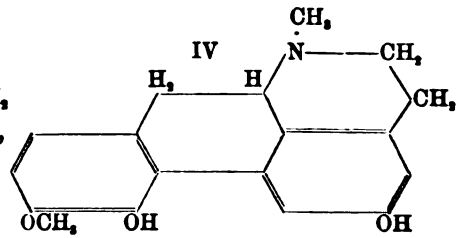
Digitized by Google

dingungen, aber viel leichter sich vollziehende Vorgang beim Thebain, der zum 6-Oxy-apomorphin-3-methyläther, dem *Morphothebain* IV führt.

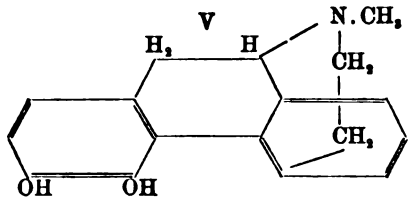
III



IV



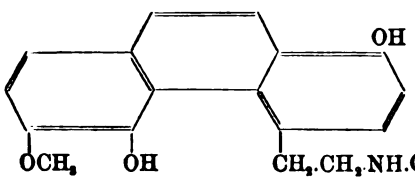
V



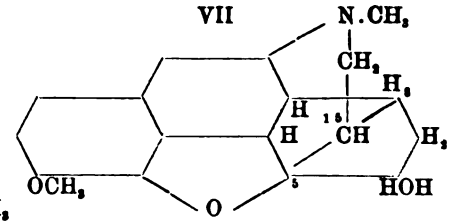
Bei beiden Reaktionen wird Ring III unter Öffnung der O-Brücke durch das abwandernde Wasserstoffatom bei C_{13} aromatisch und man erkennt nicht recht deutlich, warum dabei gleichzeitig auch C_{15} von C_5 abgelöst und diese Haftstelle gegen die von Wasserstoff an C_6 vertauscht wird. An sich sollte man im Apomorphin eine Verbindung von der Konstitution V erwarten.

Allerdings erfährt das Thebain beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure eine zweite Umformung, die wir zur Klarstellung des Problems schon hier besprechen. Es geht unter Loslösung des Stickstoffs in eine sekundäre Base, das *Thebenin* (VI) über, in dem die Seitenkette, im Einklang mit der Formel von Knorr, sich an C_5 befindet, während das — durch Spaltung der Methoxylgruppe entstandene — Hydroxyl an C_6 auftaucht.

VI



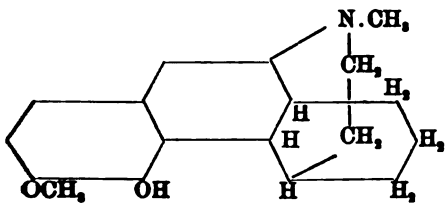
VII



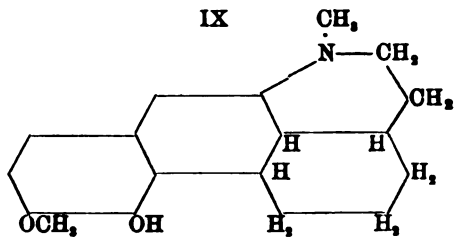
Digitized by Google

Gegen die Beschaffenheit von Ring III im Codein (und Morphin), wie sie die Knorrsche Formel (I) wiedergibt, erhebt sich der Einwand, daß Freund gemeinsam mit Melber und Schlesinger[1]) auf verschiedenen Wegen zwei strukturisomere *Tetrahydro-desoxy-codeine* erhalten konnte, deren eines schon durch eine Untersuchung von Knorr bekannt war.[2]) In beiden ist die Sauerstoffbrücke geöffnet und in beiden ist infolgedessen in C_4 ein phenolisches Hydroxyl entstanden. Nach I könnte das zweite Mol Wasserstoff nur die Doppelbindung 8—14 abgesättigt haben, das Auftreten isomerer Hydrierungsprodukte wäre nicht möglich. Die Isomerie hat Freund[3]) verständlich zu machen gesucht durch Abänderung der Knorrschen Formel in der Weise, daß er die Doppelbindung durch eine zweite Kernbindung von C_{15} und zwar an C_8 ersetzte (VII). Die beiden isomeren Tetrahydro-desoxycodeine finden dann in VIII und IX einen befriedigenden Konstitutionsausdruck.

VIII



IX



Die Hydrierung hätte im einen Fall die Bindung 15—8, im andern diejenige 15—5 gelöst. Es läßt sich nicht bestreiten, daß die „Camphan"-Formel für Ring III gemäß VII nicht nur der besprochenen Isomerie gerecht wird, sondern daß sie auch die Umlagerung zu Apomorphin und Morphothebain auf der einen Seite, die zu Thebenin auf der anderen zu erklären vermag.

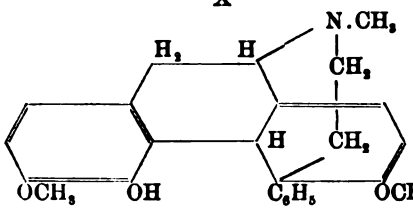
Im *Thebain* (nach II) ist die zweite Doppelbindung von Ring II deshalb sehr unwahrscheinlich, weil es auf keine Weise gelingt, diese Base durch Hydrierung in den Methyläther des Codeins überzuführen $H_3COC{=}CH \longrightarrow H_3COCH{-}CH_2{-}$. Vor allem aber hat Freund das durch Einwirkung von Phenyl-

[1]) J. pr. **101**, 1 (1921).
[2]) Knorr u. Waentig, B. **40**, 3860 (1907).
[3]) Freund u. Speyer B. **49**, 1287 (1916); J. pr. **101**, 1 (1921).

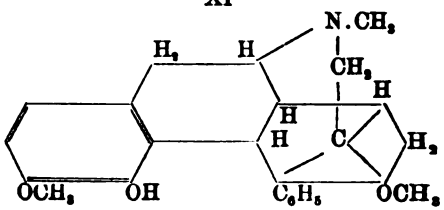
Digitized by Google

magnesiumbromid auf Thebain entstehende *Phenyl-dihydrothebain*, in dem nach der Knorrschen Formel (X) die beiden Doppelbindungen noch enthalten sein mußten, jedem hydrierenden Eingriff[1]) gegenüber resistent gefunden. Freund annulliert daher auch die zweite der von Knorr angenommenen Doppelbindungen und ersetzt sie durch eine dritte intranucleare Bindung zwischen 15 und 6 (XI); für das Thebain entspringt aus dieser Vorstellung der Ausdruck XII

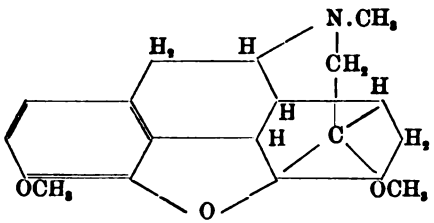
X



XI

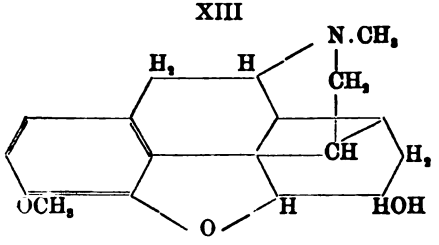


XII

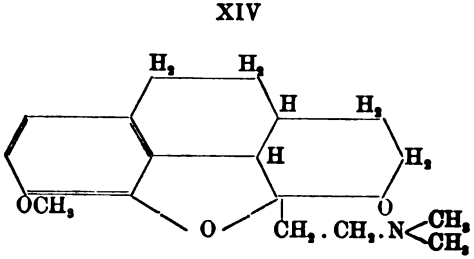


Auch die Freundschen Vorstellungen hat man in letzter Zeit zu korrigieren versucht. Gulland und Robinson[2]) schlagen vor, eine der Haftstellen von C_{15} und zwar die an C_5 nach C_{13} zu verlegen, wie dies Formel XIII für Codein veranschaulicht.

XIII



XIV



Sie führen eine Reihe einleuchtender Gründe an, die sich

[1]) Die reduktive Ablösung des Stickstoffs bleibt hier außer Betracht.
[2]) Soc. 123, 980 (1923).

Digitized by Google

im wesentlichen darauf konzentrieren, daß, wenn Ring III aromatisch wird, dies meist mit der Ablösung der Seitenkette verbunden ist. Die Möglichkeit des Überspringens der Bindung von C_{13} auf C_5, die für die Entstehung des Thebenins verlangt wird, belegen sie durch mehrere Beispiele aus der Literatur.

Die schon vor 12 Jahren gemeinsam mit E. Koralek begonnenen Versuche, die Haftstelle von C_{15} auf dem Weg des systematischen Abbaus festzulegen, über die vor 2 Jahren einiges Wenige mitgeteilt worden ist[1]), haben wir fortgesetzt und glauben durch neuere Ergebnisse einen gewissen Fortschritt in der Konstitutionsfrage erzielt zu haben. Die Voraussetzung für einen Erfolg bestand darin, das Molekül von Anfang an in einen Zustand zu versetzen, der eine Verschiebung der Bindungen unwahrscheinlich machte; d. h. man mußte von dem *hydrierten* Ring III ausgehen und dadurch verhindern, daß er aromatisch werden konnte.

Wir sind zuerst vom *Codein* ausgegangen, haben aus ihm *Dihydrocodein* dargestellt, dessen Jodmethylat zur tertiären Dihydromorphimethinbase aufgespalten und diese zum *Tetrahydromethylmorphimethin* hydriert, wie dies in der letzten Abhandlung beschrieben ist.[2]) Durch Oxydation mit Chromsäure haben wir dann den sekundären Alkohol in sein Keton übergeführt, das als Oxim charakterisiert wurde. Dieses Keton, in dem Ring III vollkommen, außerdem die durch die Ablösung des Stickstoffs entstandene Doppelbindung 9—10 hydriert sein muß, ist noch mit C_{15} an Ring III gebunden und zwar nach Knorr an C_5 (XIV), nach Freund an C_5 oder C_8, nach Robinson an C_8 oder C_{13}. Die Sauerstoffbrücke ist noch vorhanden, die Verbindung hat nicht den Charakter eines Phenols.

Viel einfacher war dieses selbe Keton vom *Thebain* aus zugänglich. Thebain wurde zuerst nach einem verbesserten Verfahren in *Dihydro-thebain* umgewandelt. Dessen Jodmethylat ließ sich nach Freund und Speyer[3]) mit Kalilauge glatt zur tertiären Base (XVI) aufspalten, deren neugebildete Doppel-

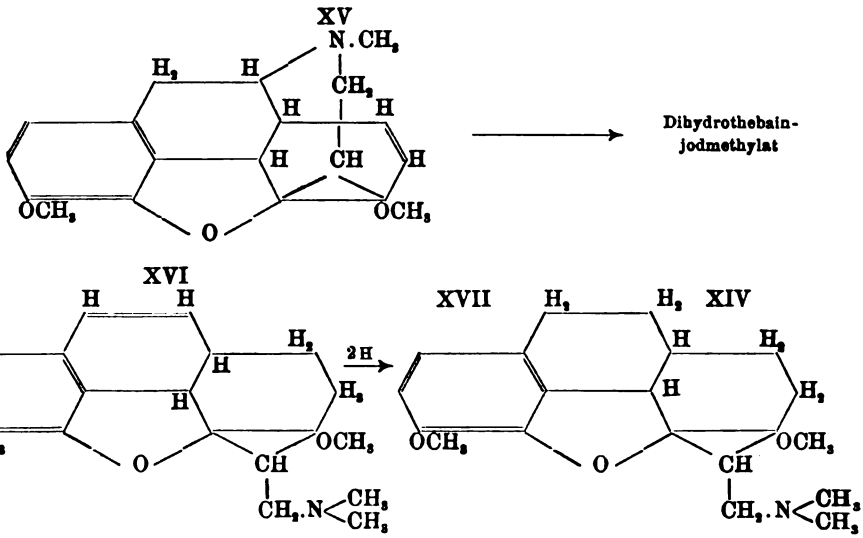
[1]) **A. 433**, 267 (1923).

[2]) Vgl. auch Mannich u. Löwenheim, Ar. **258**, 295 (1920); Freund, Melber u. Schlesinger, J. pr. **101**, 12 (1921); Speyer u. Koulen, **A. 438**, 34 (1924).

[3]) **B. 53**, 2250 (1920).

Digitized by Google

bindung zwischen 9 und 10 wiederum auf katalytischem Weg abgesättigt wurde. Durch kurzes Erwärmen mit Salzsäure verlor diese gesättigte Base (XVII) Methylalkohol und ging unter Hydrolyse in das gleiche Keton (XIV) über, das wir auch aus Codein erhalten hatten. In der nachstehenden Formulierung benutzen wir für das Thebain eine von der Freundschen etwas abgeänderte Formel (XV), zu deren Begründung wir uns später äußern werden.

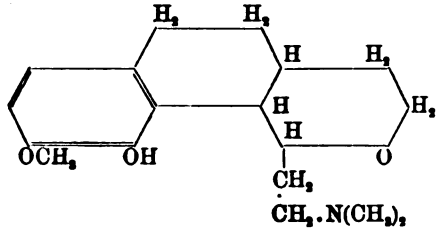


Durch Hydrierung mit Aluminiumamalgam konnte die Sauerstoffbrücke in dem Keton XIV reduktiv geöffnet werden, wir erhielten eine tertiäre Base von sehr schwach ausgeprägtem Phenolcharakter, in der Ring III nur noch von der Seitenkette substituiert sein konnte. Diese Base haben wir auch noch auf anderem Wege (siehe Versuchsteil) erhalten. Die möglichen Haftstellen sind die alten, nämlich 5 (XVIIIa), 8 (XVIIIb) und 13 (XVIIIc)

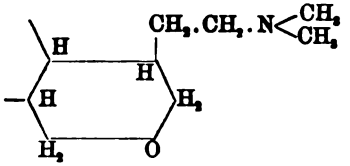
Die Ketonbase mußte zwei reaktionsfähige Methylengruppen besitzen, wenn sie nach XVIIIb oder c gebaut war, nach XVIIIa jedoch nur eine. Der Versuch sprach für die zuletzt angeführte Formel XVIIIa; es ließ sich nur *ein* Aldehyd-Kondensationsprodukt erhalten. Mit aller Schärfe war aber die Formel XVIIIa festzulegen, als das Jodmethylat der Base mit Lauge

Digitized by Google

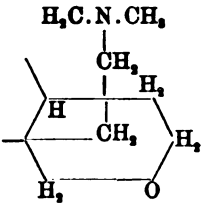
XVIIIa



XVIIIb

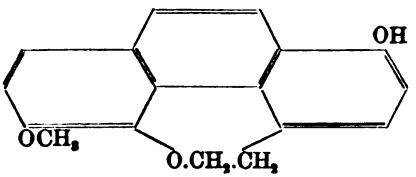


XVIIIc

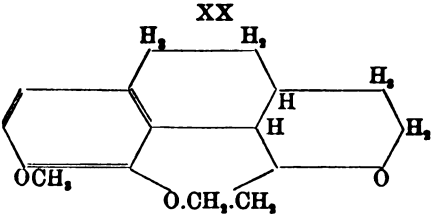


zersetzt wurde. Dabei wurde in glatter Reaktion *Trimethylamin* und *Wasser* abgespalten; statt des erwarteten Vinylketons trat indes unter Verschwinden der phenolischen Hydroxylgruppe ein cyclischer Äther auf, der seinen Eigenschaften nach nur dem von Freund aus Thebenin (VI) auf ähnliche Weise gewonnenen *Thebenol* (XIX) entsprechen kann[1]) (XX); wir nennen ihn *Thebenon*.

XIX



XX



Es läßt sich, wenn man sich auf den Boden der Auffassung von Robinson stellt, nicht völlig ausschließen, daß ein derartiger Ätherring auch von der in C_{13} haftenden Seitenkette (XVIIIc) aus geschlossen werden könne. Indessen gilt für das stickstofffreie Keton, das durch Oximbildung als solches charakterisiert wurde, dasselbe, wie für seine Muttersubstanz. Es bildet mit Amylnitrit und Äthylat nur *eine* Isonitrosoverbin-

[1]) Eine analoge Entstehungsweise nehmen Speyer u. Koulen [A. 438, 42 (1924)] für ein vom Hexahydro-s-methylmorphimethin aus gewonnenes, nicht krystallisiertes und nicht näher untersuchtes N-freies Produkt an.

Digitized by Google

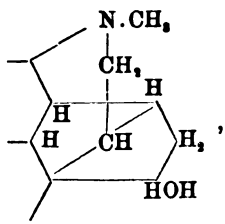
dung, mit Benzaldehyd und Piperonal auch unter den schärfsten Bedingungen nur *ein* Monobenzyliden- und -piperonylidenprodukt. *Die Carbonylgruppe kann daher nicht von 2 CH_2-Gruppen umgeben sein.*

Versuche, das stickstofffreie Keton durch Oxydation vom Ring III her weiter abzubauen, haben uns bisher ein gut krystallisiertes *Diketon* eingebracht, in das die neue Ketogruppe anscheinend in 9 oder 10 — ähnlich wie bei der Bildung des Oxycodeins von Knorr — eingetreten ist. Das Material hat noch nicht ausgereicht, um die bei seiner Aufspaltung entstehenden wasserlöslichen Carbonsäuren zu isolieren.

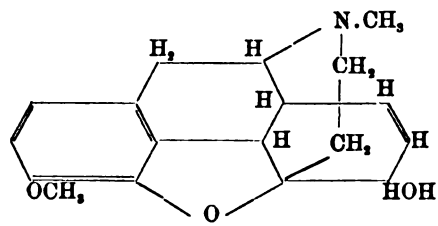
Der Abbau des Codeins und Thebains, den wir hier beschrieben haben, hat, wie wir glauben, keine Durchgangsstelle berührt, bei der die ursprünglichen Bindungsverhältnisse in Gefahr kamen, gestört zu werden. Wir sind der Meinung, daß die, oder vorsichtiger ausgedrückt, *eine* Haftstelle der Seitenkette mit C_{15} am Kohlenstoff 5 im Sinne der Formel von Knorr und Hörlein sicher festgelegt ist.

Der Auffassung von Freund, der auch v. Braun und Robinson beitreten, in den Morphiumalkaloiden sei keine Kohlenstoffdoppelbindung enthalten, können wir uns ebensowenig wie Faltis[1]) anschließen. Die Permanganatprobe, in verdünnter schwefelsaurer Lösung oder in Eisessig angestellt, fällt bei allen drei Alkaloiden so unverkennbar positiv aus, daß wir, die überaus leichte Hydrierbarkeit mit *einem* Mol Wasserstoff hinzu genommen, an dem Vorhandensein einer Lückenbindung nicht zu zweifeln vermögen. In der Camphanformel von Freund (XXI) spiegelt sich dies Verhalten nicht wieder.

XXI



XXII



Jedoch scheint es uns wahrscheinlich, daß die Doppel-

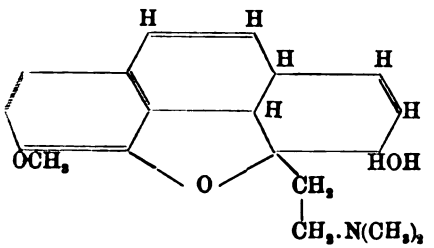
[1]) Ar. 255, 87 (1917).

Digitized by Google

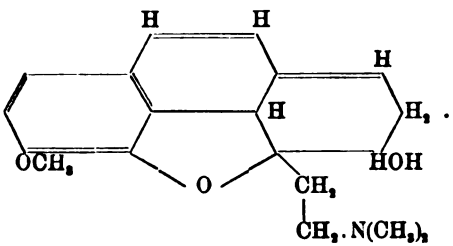
bindung nicht zwischen C_8 und C_{14}, wie dies Knorr annimmt, liegt, sondern zwischen C_8 und C_7 (XXII). Es sind 2 Reaktionen, die unserer Meinung nach so besser verstanden werden.

1. Die Isomerieverhältnisse der *Methylmorphimethine*. Die durch Alkaliwirkung verursachte Umlagerung der *α*- in die *β*-Verbindung (XXIII → XXIV) schließt sich den vielen Verschiebungserscheinungen an, als deren Resultat ein konjugiertes System erzielt wird.

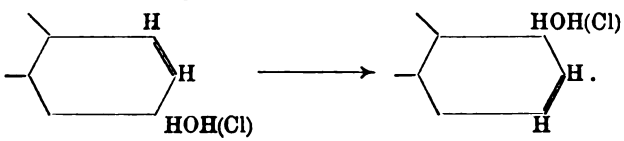
XXIII



XXIV



2. Die bisher ganz rätselhaften Beziehungen zwischen *Codein* und *Pseudocodein* treten in Analogie zu bekannten Vorgängen. Codein wird unter dem Einfluß von Säuren, besonders leicht aber über sein Chlorid oder Bromid (Chlorocodid) in die isomere Reihe umgelagert, in der sich Hydroxyl bzw. Halogen von C_6 nach C_8 begeben hat. Nach unserer Meinung handelt es sich dabei um eine Umlagerung gemäß dem Schema



Ganz analoge Erscheinungen hat F. Straus in seinen ausgedehnten Untersuchungen über das Ketochlorid des Dibenzalacetons beobachtet.

$$C_6H_5.CH{=}CH.\underset{Cl}{CCl}.CH{=}CH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.CHCl{-}CH{=}CCl.CH{=}CH.C_6H_5.$$

In allerletzter Zeit hat derselbe Autor[1]) und gleichzeitig mit ihm K. Ziegler[2]) die gleiche Umlagerung beim Styryl-

[1]) F. Straus u. M. Ehrenstein, A. **442**, 93 (1925).

[2]) Mit K. Richter u. B. Schnell, A. **443**, 161 (1925); siehe auch L. Claisen, J. pr. **105**, 65 (1923).

Digitized by Google

diphenylcarbinol wahrgenommen, wo Alkohol und Methyläther im nachstehenden Sinne isomerisiert werden.

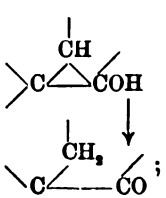
$$C_6H_5.CH{=}CH{-}COH(C_6H_5)_2 \longrightarrow C_6H_5.CHOH{-}CH{=}C(C_6H_5)_2.$$

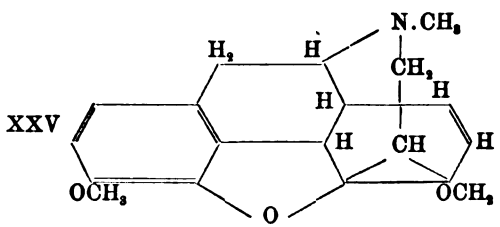
In der Fettreihe finden wir ein Beispiel gleicher Art in der von Robinson im gleichen Zusammenhang aber in etwas anderer Deutung zitierten Umlagerung von Geraniol in Linalool.

$$(CH_3)_2.C{:}CH.CH_2.CH_2.\underline{C(CH_3){:}CH.CH_2OH} \rightleftarrows (CH_3).C{:}CH.CH_2.CH_2.\underline{C(CH_3)OH.CH{:}CH_2}.$$

Das aus Pseudocodein entstehende ε-Methylmorphimethin wird durch Alkali *nicht* isomerisiert. Wie die ihm nach unserer Auffassung zu erteilende Formel ohne weiteres dartut, ist bei ihm eine Schiebung der Doppelbindung nicht möglich.

Für das *Thebain* schließen wir uns dem Vorschlag von Freund, C_{15} mit C_6 zu verbinden, an, halten aber auch hier *eine* Doppelbindung, und zwar die gleiche wie im Morphin und Codein, aufrecht. Das Verhalten des Thebains bei der katalytischen Hydrierung schließt eine zweite Doppelbindung aus. Im Dihydrothebain wird durch Säurewirkung die OCH_3-Gruppe an III nach Art eines Enoläthers noch ebenso unter Herausbildung einer Ketongruppe verseift (Dihydrocodeinon) wie im Thebain selbst (Codeinon). Daß ein Cyclopropylalkohol im trinuclearen System sich nach dem nachstehenden Schema



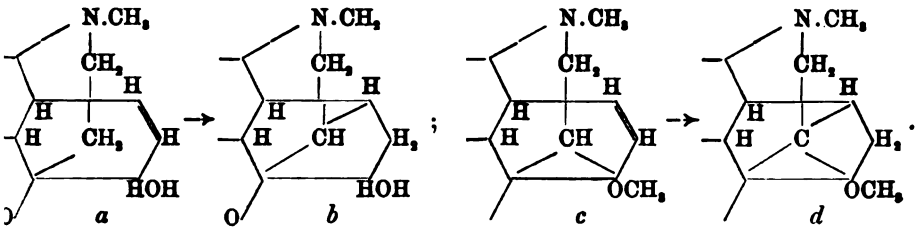


isomerisiert, erscheint sehr verständlich. Die Thebainformel XXV vermag ebenso wie in der Codeinreihe die Umlagerung von OCH_3 (bzw. OH) aus 6 in 8 zu erklären, wie sie bei der Umwandlung von Thebain in Thebenin (VI) stattfindet. Soweit wir sehen, gilt dies auch für die übrigen Umsetzungen des Thebains und Codeins, auf die wir hier nicht im einzelnen eingehen.

Nur eine schon oben in der Einleitung behandelte Reaktionsweise läßt sich nicht in die Vorstellung einkleiden, die wir uns

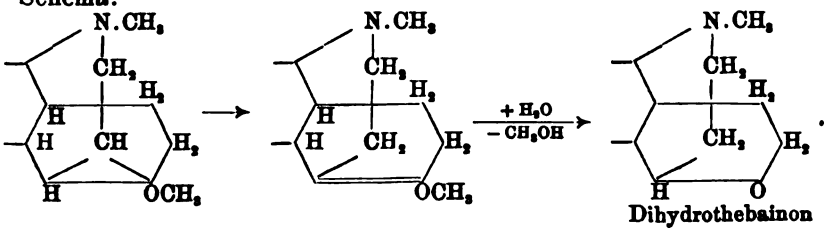
Digitized by Google

unter geringfügiger Änderung der vorgeschlagenen Formeln von der Struktur der Morphinalkaloide machen, ihr Übergang in die Isochinolinreihe (Apomorphin, Morphothebain). Hier sind wir der Ansicht, daß das Reagens, das die Umlagerung herbeiführt, meist Säure, zuerst katalytisch eine Umformung der Bindungsverhältnisse bedingt, bei der unter Aufhebung der Doppelbindung eine neue Ringverknüpfung und zwar an C_8 sich herausbildet.



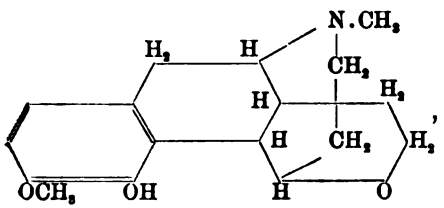
Damit treten Systeme, die gemäß den Freundschen Formeln gebaut sind, als Vorprodukte jener Umlagerungen auf.

Wahrscheinlich geht aber die Gültigkeit der Vorstellungen von Freund noch weiter. Das oben herangezogene *Phenyldihydrothebain* kann die ihm dort gegebene Struktur X nicht besitzen, da es auf keine Weise im Ring III hydriert werden kann. Man kann sich der Auffassung kaum entziehen, daß in ihm das vielcyclische Formelbild, wie es soeben durch *d* veranschaulicht wurde, verankert ist; durch den an 5 tretenden Benzolkern scheint die Form *c* in *d* überzugehen. Daß die Natur des Substituenten an 5 den Charakter von Ring III im Thebain und seinen Derivaten ändert, zeigt sich auch darin, daß die reduktive Öffnung der O-Brückenbindung, bei der C_5 durch H substituiert wird, stets mit dem Aufbruch des Dreirings 5-6-15 und sich anschließender Verseifung der Enoläthergruppe verbunden ist, z. B. beim Dihydro-thebain nach folgendem Schema:

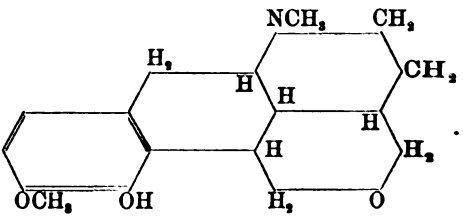


Digitized by Google

Das wertvollste experimentelle Ergebnis der Untersuchung von Gulland und Robinson besteht darin, nachgewiesen zu haben, daß das als Alkohol aufgefaßte Hydrierungsprodukt des *Thebainons*, das *„Thebainol“*, ein Keton ist. Es ist mit dem Produkt der energischen katalytischen Hydrierung des Thebains, dem „Dihydrothebainon“ isomer; die beiden zur Verfügung stehenden Formeln XXVI und XXVII setzen diese beiden Ketone, worauf auch Robinson hinweist, in enge Parallele zu den beiden Tetrahydro-desoxycodeinen VIII und IX, als deren 6-Ketoderivate sie erscheinen.



XXVI



XXVII

Die englischen Autoren kommen durch sehr energische Kondensation der Phenoläther der *beiden* Ketone mit aromatischen Aldehyden zu Stoffen von der Zusammensetzung von Diarylidenderivaten, die jedoch amorph und so unzureichend charakterisiert sind, daß eine bündige Schlußfolgerung auf die Konstitution der Ketone daraus nicht gezogen wird.[1])

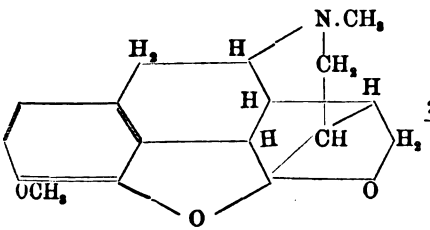
Ohne auf die Frage der Zusammengehörigkeit näher einzugehen, möchten wir vermuten, daß das höher schmelzende, von Freund entdeckte Tetrahydro-desoxycodein (Schmelzp. 147 bis 148°) mit Dihydrothebainon, das niedriger schmelzende (132°) von Knorr und Waentig mit Thebainol strukturgleich ist. Die Entscheidung darüber, daß Dihydrothebainon die Konstitution XXVI (nach Knorr) besitzt, halten wir durch unseren Abbau für erbracht. Dann fällt das Formelbild XXVII dem

[1]) Sollten sich in der Tat die beiden Ketone im Ring III *zweifach* zu verschiedenen Produkten kondensieren, so wäre in XXVI durch Verlegung der Bindung von 15 nach 13 eine zweite CH_2-Gruppe neben dem Carbonyl frei zu machen. Die Haftstelle von Robinson wäre dann bewiesen. Bei den Aldehydkondensationen dieser Phenole und ihrer Äther ist die Möglichkeit, daß ein Aldehydmolekül auch in 1 zur Kondensation gelangen kann, nicht außer acht zu lassen.

Digitized by Google

„Thebainol" zu. Diese zweite Formel geben Gulland und Robinson dem Dihydrothebainon. Und doch deutet die Bildung des *Thebainons* aus Thebain und Codeinon (Zinnchlorür und Salzsäure), durch deren Hydrierung das Thebainol (nicht Dihydrothebainon) gewonnen wird, darauf hin, daß hier die Bindung an C_8 angeknüpft wird.

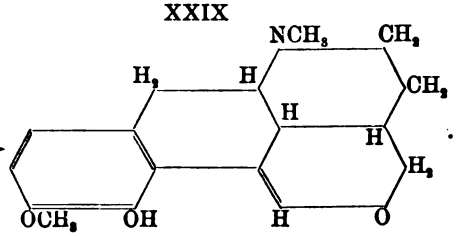
XXVIII



Codeinon

2H

XXIX



Thebainon

Die nächste Aufgabe ist die Durchführung des Hofmannschen Abbaus am *Thebainon* oder *Thebainol*, der Knorr und Pschorr[1]) die Haftstelle der Seitenkette nicht enthüllt hat. Wird, wie wir annehmen, dadurch die Haftung an C_8 bestätigt, so sind die schwebenden Isomeriefragen endgültig beantwortet.[2]) Da das Methin des Thebainons ganz besonders leicht die basische Kette unter Morpholbildung verliert, so wäre gleichzeitig an einem ganz übersichtlichen Beispiel gezeigt, daß diese Spaltung auch eintritt, ohne daß, wie Robinson meint, die Seitenkette mit C_{13} verbunden ist.

Man wird schließlich noch den Einwand erheben, daß die Konstitution des *Codeinons* sich den hier gebrachten Ableitungen nicht füge. Die Beziehungen zum Codein und Thebain kommen in der oben für dieses Keton gebrauchten Formel XXVIII nicht zum Ausdruck; wir müssen ihm die Struktur entsprechend XXX geben.

Damit stimmt überein die katalytische Hydrierbarkeit von Codeinon[3]) zu Dihydrocodeinon, dessen Konstitution im Sinne

---

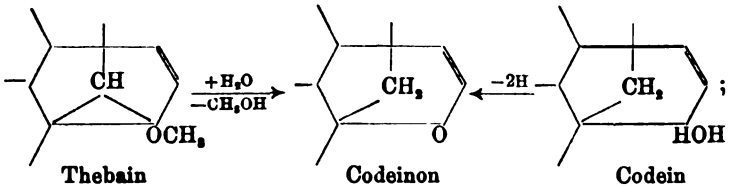
[1]) B. 38, 3172 (1905).

[2]) Dann wäre es auch an der Zeit, die unerträglichen Nomenklaturverhältnisse zu regeln und das bisherige Thebainon eindeutig als „*Morphothebainon*", das Thebainol als „*Dihydro-morphothebainon*" zu bezeichnen.

[3]) Mannich u. Löwenheim, Ar. 258, 307 (1920).

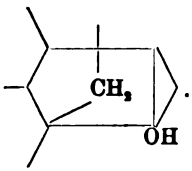
Digitized by Google

XXX



Thebain Codeinon Codein

XXXI



der Formel XXX (ohne Doppelbindung) sichersteht. Nicht aber die von Knorr und Hörlein[1]), sowie von Robinson festgestellte Nachbarschaft von CH_2 neben der Ketongruppe, die ebenso wie die Reduktion zu Thebainon durch die Formel XXVIII erklärlich gemacht wird. Wir halten es für erlaubt, zur Erfassung dieser Verhältnisse eine „Ring-Ketten-Tautomerie" anzunehmen, wie sie in zahlreichen Arbeiten der letzten Jahre von J. F. Thorpe und Chr. K. Ingold behandelt worden ist. Danach läge in den Lösungen des Codeinons ein Gleichgewicht XXVIII $\rightleftarrows$ XXX vor.

J. v. Braun[2]) schlägt vor, die Doppelbindung der Morphinalkaloide im Ring III durch eine Innenbindung von C_6 nach C_8 (XXXI) zu ersetzen. Dagegen spricht unserer Ansicht nach nicht nur der ungesättigte Charakter der Basen, sondern auch die Unmöglichkeit, die Oxydation von Codein zu Codeinon damit zu erklären.

Versuchsteil.

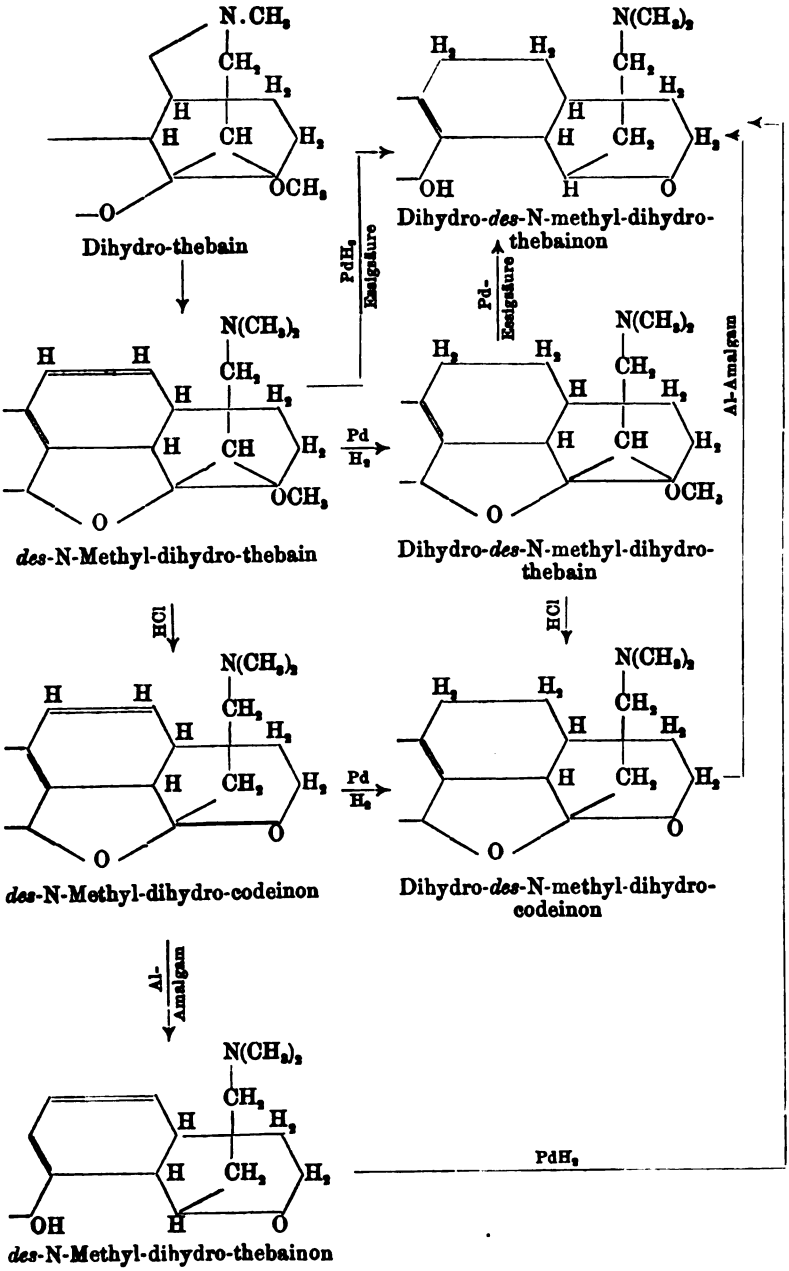
Wir sind auf verschiedenen Wegen zu der gesättigten offenen Phenolbase, dem *Dihydro-des-N-methyl-dihydro-thebainon*, das dann zum *Thebenon* $C_{17}H_{20}O_3$ abgebaut wurde, gelangt. Sie sind aus dem nachstehendem Schema ersichtlich.

---

[1]) B. **40**, 3353 (1907).

[2]) B. **47**, 2312 (1914); Festschrift des Physikal. Vereins Frankfurt a. M. 1924 (Sep.).

Digitized by Google



Digitized by Google

Dihydro-thebain.

30 g Thebain werden in 50 ccm 2n-Salzsäure kalt gelöst; dann verdünnt man mit 100 ccm Wasser, fügt 25 ccm 1-proc. $PdCl_2$-Lösung, die 0,25 g Gummi arabicum enthält, hinzu und schüttelt in einer geräumigen Birne unter Wasserstoff. Nach 6—8 Stunden sind 10 Proc. mehr als die für 1 Mol nötige Menge aufgenommen, die Hydrierung kommt zum Stillstand. Zur filtrierten Lösung setzt man nun in einem kleinen Stutzen 10—20 ccm Äther und dann unter kräftigem Umrühren allmählich konz. Ammoniak, bis nach 10—15 Minuten die ausgeschiedene Dihydrobase krystallin geworden ist. Wenn eine bleibende milchige Trübung entsteht, hört man mit der Zugabe des Ammoniaks auf, saugt das Hydrierungsprodukt ab, rührt es zur Befreiung von etwas mitentstandenem Dihydro-thebainon mit verdünnter Natronlauge durch und krystallisiert nach dem Waschen und Trocknen aus Essigester um. Farblose Prismen vom Schmelzp. 161—163°. Ausbeute 50—60 Proc.

des-N-Methyl-dihydro-codeinon.

Freund und Speyer[1]) haben diese offene tertiäre Ketonbase durch Aufspaltung des Dihydrocodeinon-jodmethylats erhalten. Wir sind durch hydrolytische Spaltung von *des*-N-Methyl-dihydro-thebain in sehr glatter Reaktion zu ihr gekommen, indem wir diese Base mit einem Überschuß von 2n-Salzsäure bis zur klaren Lösung (etwa 15 Minuten) auf dem Wasserbad erwärmten und dann wie üblich aufarbeiteten. Schmelzpunkt aus Alkohol 120—121°, des Jodmethylats 284° (F. u. Sp. 120—121° und 280°). Das *Oxim* wurde durch Stehenlassen der Lösung des Chlorhydrats mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat neu dargestellt. Durch Zugabe von Soda krystallinische Abscheidung. Kurze Prismen, aus Alkohol, Schmelzp. 191—192,5°.

Dihydro-des-N-methyl-dihydrothebain (XVII).

Die offene Dimethylbase aus Dihydro-thebain wurde nach den Angaben von Freund und Speyer in guter Ausbeute erhalten (Schmelzp. 131—134°). Da ihr Chlorhydrat in Wasser ziemlich schwer löslich ist, wurde die Base (15 g) mit der berechneten Menge 2n-Salzsäure nach Zugabe von 15 ccm 1-proc. $PdCl_2$-Lösung (wie oben) unter Wasserstoff geschüttelt. Nach 6—8 Stunden war ziemlich genau 1 Mol H_2 aufgenommen und die Suspension des Salzes verschwunden. Die Base wurde mit

[1]) B. 53, 2259 (1920).

Digitized by Google

Ammoniak ausgeschieden und in Äther aufgenommen; das hinterbleibende farblose Öl krystallisiert nicht und war in Natronlauge unlöslich. Dagegen waren Chlorhydrat und Jodmethylat leicht krystallisiert zu erhalten.

Jodmethylat. Darstellung aus den Komponenten. Umkrystallisiert aus Alkohol (Schmelzp. 217—222°).

0,1460 g Subst.: 4,2 ccm N (21°, 749 mm). — 0,1325 g Subst.: 0,0660 g AgJ.

$C_{21}H_{30}O_3NJ$ (471)	Ber. N 2,97	J 26,94
	Gef. „ 3,08	„ 26,92.

Dihydro-des-N-methyl-dihydro-codeinon (XIV).

Die eben beschriebene dihydrierte offene tertiäre Base des Dihydrothebains wurde mit einem Überschuß 2n-Salzsäure eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt, dann fällte man die Base mit Ammoniak aus, nahm in Äther auf und erhielt sie nach dem Verdunsten des Äthers in farblosen Nädelchen, die, aus Äther umkrystallisiert, bei 95° erweichen u. bei etwa 110° schmolzen. Ausbeute 80 Proc. d. Th.

4,007 mg Subst.: 10,585 mg CO_2, 2,975 mg H_2O. — 4,445 mg Subst.: 0,187 ccm N (21°, 736 mm).

$C_{19}H_{25}O_3N$ (315)	Ber. C 72,38	H 7,93	N 4,44.
	Gef. „ 72,04	„ 8,25	„ 4,73.

Jodmethylat. Aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 295°.

3,895 mg Subst.: 0,119 ccm N (21°, 736 mm).

$C_{20}H_{28}O_3NJ$	Ber. N 3,07	Gef. N 3,38.

Oxim-chlorhydrat und Oxim selbst stimmten im Schmelzpunkt mit den auf anderem Weg (S. 86) dargestellten Präparaten völlig überein (Mischprobe).

Darstellung aus Tetrahydro-methylmorphimethin (Dihydro-des-N-methyl-dihydro-codein). Diese offene tertiäre Base wurde nach den Angaben von Wieland und Koralek vom Dihydrocodein aus dargestellt und noch durch einige Salze charakterisiert. *Perchlorat* Schmelzp. 218—219°. *Chloroplatinat*, Rosetten aus Alkohol, Schmelzp. 202°. *Nitrat.* Zur Lösung der (öligen) Base in Alkohol wurde etwas konz. Salpetersäure und dann langsam Äther zugefügt. Abscheidung schöner farbloser Krystalle vom Schmelzp. 174—175°.

Nitro-dihydro-N-des-methyl-dihydrocodein-nitrat. Die Lösung der Base in Eisessig versetzte man mit einem kleinen Überschuß (3 Mol) konz. Sal-

Digitized by Google

petersäure, ließ 24 Stunden stehen, und fügte dann langsam Alkohol zu. Die so ausgeschiedenen gelben Krystalle schmolzen, aus Eisessig-Alkohol umkrystallisiert, bei 220—221°.

0,1016 g Subst.: 8,1 ccm N (13°, 747 mm).
$C_{19}H_{20}O_5N_2.HNO_3$ Ber. N 9,88 Gef. N 9,32.

Zur Oxydation zum Keton wurden 2 g der Methinbase, in verd. Essigsäure gelöst, unter Wasserkühlung mit 1 g gelöster Chromsäure versetzt. Das anfangs ausgeschiedene orangegelbe Chromat zersetzte sich zu harzigen Salzen, die nach $^1/_2$ stündigem Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad wieder verschwanden. Es hatten sich dann erneut gelbe Krystalle und zwar die des Chromats vom Keton abgeschieden, die man nach dem Erkalten der Lösung abfiltrierte und durch Natronlauge zersetzte. Die organische Base wurde in Äther aufgenommen und hinterblieb nach dem Abdampfen des Äthers als Krystallbrei, jedoch in geringer Ausbeute. Das Reaktionsprodukt war identisch mit Dihydro-des-N-methyl-dihydro-codeinon.

Das *Jodmethylat* krystallisierte aus Alkohol in Prismen von Schmelzp. 295—298°. Mischschmelzpunkt mit dem Jodmethylat der auf anderm Wege dargestellten Base ohne Änderung. Als die Base mit einer wäßrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat einige Zeit stehen gelassen wurde, schieden sich aus der anfangs klaren Lösung große Prismen des *Oxim-chlorhydrates* aus. Schmelzp. 271—272°.

0,0986 g, 0,1021 g Subst.: 6,06 (14°, 749 mm), 6,35 (8°, 743 mm) ccm N.
$C_{19}H_{22}O_5N_2.HCl$ C (868,4) Ber. N 7,64 Gef. N 7,46, 7,63.

Durch Zersetzen des Salzes mit Soda auf dem Wasserbad erhielt man das *freie Oxim*. Kurze Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt 183—185°.

0,1023 g Subst.: 0,2580 g CO_2 und 0,0710 g H_2O. — 4,125 mg Subst.: 0,300 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{19}H_{20}O_5N_2$	Ber. C 69,09	H 7,88	N 8,48
	Gef. „ 68,80	„ 7,71	„ 8,85.

Spaltung der quartären Ammoniumbase von Dihydro-des-N-methyl-dihydrothebain.

2 g des Jodmethylats werden, in der nötigen Menge 50-proc. Alkohols gelöst, mit einem kleinen Überschuß von frisch bereitetem feuchten Silberoxyd 1 Stunde lang auf der Maschine geschüttelt. Dann saugt man ab, dampft die klare Lösung

Digitized by Google

ein und erhitzt den Rückstand schließlich im Ölbad bis auf 205°; eine Base (Trimethylamin) geht über.

Dem Rückstand wird durch verdünnte Salzsäure 0,6—0,7 g Dihydro-des-N-methyl-dihydro-thebain als Produkt der Abspaltung von Methylalkohol entzogen. Der stickstofffreie Bestandteil, der ungelöst bleibt, wird nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert. Prismen, die nicht ganz scharf bei 119° schmelzen. Die Substanz ist gegen Permanganat stark ungesättigt.

0,1218 g, 3,940 mg Subst.: 0,3367 g, 10,995 mg CO_2, 0,0782 g, 2,605 mg H_2O. — 0,1330 g Subst.: 0,2210 g AgJ.

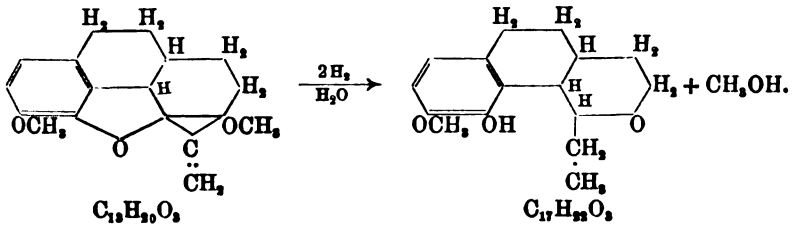
$C_{18}H_{20}O_3$ (284)	Ber. C 76,01	H 7,06	2OCH_3	21,88
	Gef. „ 75,72, 76,07	„ 7,16, 7,38	„	21,93.

Hydrierung. 2,2 g der Substanz $C_{18}H_{20}O_3$ wurden in absol. alkoholischer Lösung mit 0,4 g Palladiumschwarz unter Wasserstoff geschüttelt. Schon nach 20 Minuten waren 170 ccm H_2 (= 1 Mol) aufgenommen, ein zweites Mol wurde erst im Verlauf von 8 Stunden absorbiert. Hierauf wurde filtriert und die alkoholische Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Den farblosen, aber harzigen Rückstand ließ man einen Tag lang unter wenig Alkohol stehen, wobei ein Teil zu langen Prismen krystallisierte. Nach dem Absaugen wurde mit Petroläther gewaschen und dann das Produkt (0,7 g) aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 148—150°.

3,628 mg Subst.: 9,940 mg CO_2 und 2,695 mg H_2O. — 0,1518 g Subst.: 0,1299 g AgJ.

$C_{17}H_{22}O_3$ (274)	Ber. C 74,45	H 8,03	OCH_3	11,48
	Gef. „ 74,72	„ 8,31	„	11,30.

Das Hydrierungsprodukt ist ein Phenol; es ist in verdünnt alkoholischem Alkali löslich und zeigt die charakteristische grüne Eisenchloridreaktion. Die beiden stickstofffreien Verbindungen $C_{18}H_{20}O_3$ und $C_{17}H_{22}O_3$ stehen in folgendem Strukturverhältnis zueinander.



Digitized by Google

des-N-Methyl-dihydro-thebainon.

Die tertiäre Methinbase des Dihydro-codeinons wurde, fein gepulvert, in Äther aufgeschlämmt, unter häufigem Umschütteln der Einwirkung eines Überschusses von amalgamiertem Aluminiumgrieß überlassen; von Zeit zu Zeit wird ein Tropfen Wasser hinzugespritzt. Nach längerem Stehen (über Nacht) ist die Reaktion beendet. Man saugt ab und extrahiert den Rückstand mit heißem Alkohol, der die Phenolbase aufnimmt und sie aus der eingeengten Lösung in kurzen Prismen vom Schmelzpunkt 180—182° auskrystallisieren läßt. Die neue Base ist in Alkalien löslich und gibt eine grüne Eisenchloridreaktion. Ausbeute quantitativ.

0,0992 g Subst.: 0,2620 g CO_2 und 0,0693 g H_2O.

$C_{19}H_{25}O_3N$ (315)	Ber. C 72,38	H 7,93
	Gef. „ 72,04	„ 7,76.

Freund und Speyer geben für ihre aus Dihydro-thebainon-jodmethylat erhaltene Phenolbase, mit der die unsrige identisch ist, den Schmelzp. 183° an.

Dihydro-des-N-methyl-dihydrothebainon (XVIIIa).

Die Hydrierung der 9,10-Doppelbindung erfolgt sehr rasch in der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats der vorhergehenden Base unter den bisher angewandten Bedingungen. Die Lösung wurde mit Soda alkalisch gemacht, dann ausgeäthert. Beim Verdunsten der Ätherlösung hinterblieb das gesättigte Produkt in Krystallen vom Schmelzp. 154—156°, die identisch waren mit der durch Reduktion von Dihydro-des-N-methyl-dihydrocodeinon mit Aluminiumamalgam dargestellten gesättigten Phenolbase. Die Vorschrift ist genau dieselbe wie sie für den entsprechenden Vorgang bei der nächst niederen Hydrierungsstufe bereits beschrieben ist. Die gesättigte Base ist in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich, gibt mit Eisenchlorid eine grüne Farbreaktion und schmilzt bei 154—156°. Sie läßt sich sehr schwer methylieren.

0,1298 g Subst.: 0,3441 g CO_2 und 0,1003 g H_2O.

$C_{19}H_{27}O_3N$ (317)	Ber. C 71,92	H 8,52
	Gef. „ 72,28	„ 8,59.

Wir fanden schließlich als zweckmäßigste präparative Methode für Dihydro-*des*-N-methyl-dihydrothebainon die direkte

Digitized by Google

katalytische Hydrierung von *des*-N-Methyl-dihydro-thebain in ganz schwach essigsaurer Lösung mit dem zumeist hier benutzten Skitaschen Katalysator. Das erste Mol Wasserstoff wird rasch, das zweite langsamer aufgenommen. Man macht die Lösung schließlich mit Ammoniak alkalisch und zieht die Phenolbase mit Chloroform aus; nach dessen Verdampfen bleibt sie krystallisiert zurück. In gleicher Weise wird Dihydro-*des*-N-methyl-dihydrothebain hydriert, während wir bei den beiden entsprechenden Codeinonderivaten die hydrierende Öffnung der O-Brücke katalytisch nicht erreichten. Hier kam, wie beschrieben, Aluminiumamalgam erfolgreich zur Anwendung, das wiederum bei den Thebainderivaten versagte.

Das *Pikrat* krystallisiert aus Alkohol in gelben Prismen vom Schmelzp. 185—188°. *Pikrat der Acetylverbindung*: 0,5 g Base wurde mit 4 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g trocknem Natriumacetat 1 Stunde lang im Ölbad auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, die Base mit Ammoniak ausgeschieden, in Äther aufgenommen und, da sie nicht krystallisierte, ins *Pikrat* übergeführt. Aus Alkohol umkrystallisiert, Schmelzp. 188—192°. Gab mit dem Pikrat der nicht acetylierten Base starke Depression.

4,699 mg Subst.: 0,392 ccm N (21°, 741 mm).

$C_{27}H_{32}O_{11}N_4$ Ber. N 9,52 Gef. N 9,46.

Jodmethylat. Base und Methyljodid reagieren rasch und heftig miteinander. Das beim Mischen mit Aceton oder Alkohol bald krystallisierende Salz wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Das Jodmethylat enthält Krystallalkohol, der beim Trocknen im Vakuum bei 100° weggeht. Schmelzp. 226—229°.

4,140 mg Subst.: 0,115 ccm N (24°, 740 mm).

$C_{30}H_{36}O_3NJ$ Ber. N 3,05 Gef. N 3,11.

Piperonylidenverbindung. 2 g des Ketons wurden in 30 ccm Alkohol mit 2 g Piperonal und 1 g KOH zwei Tage stehen gelassen. Dann wurde mit Wasser gefällt, in Äther aufgenommen, die Base mit verdünnter Salzsäure herausgeschüttelt. Aus der salzsauren Lösung schied man die Base erneut mit Soda ab, filtrierte an der Pumpe, digerierte mit wenig Äther und gewann so das Kondensationsprodukt krystallin. Aus Alkohol hellgelbe, kurze Prismen. Schmelzp. 179—181°. Ausbeute 1,3 g.

3,905 mg Subst.: 10,375 mg CO_2 u. 2,550 mg H_2O; 4,496 mg Subst.: 0,136 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{31}H_{31}O_5N$ (449) Ber. C 72,16 H 6,94 N 3,12
Gef. „ 72,42 „ 7,30 „ 3,45.

Die Verbindung gibt mit konz. Schwefelsäure und Salzsäure orangefarbene Halochromie, als Phenol mit $FeCl_3$ Grünfärbung.

Wenn man die alkoholische Lösung der Piperonylidenverbindung mit einem Überschuß von Piperonal und Natriumäthylat 2 Tage stehen läßt,

Digitized by Google

das Ganze wie beschrieben aufarbeitet, die zum Schluß erhaltene Ätherlösung aber an der Luft verdunsten ließ, blieben farblose Krystalle, die durch Konzentration ihrer ätherischen Lösung in der Kälte umkrystallisiert wurden, bis der Schmelzpunkt nicht über 156—159° stieg. Lange, farblose Prismen. Dieselbe Substanz wurde auch *ohne* Piperonal erhalten und wandelte sich beim Versuch, sie aus Alkohol umzukrystallisieren, in das gelbe Produkt vom Schmelzp. 179—181° um. Diese Beziehung und das Ergebnis der Analyse lassen keinen Zweifel, daß ein Anlagerungsprodukt von *Alkohol* an die Kohlenstoff-Doppelbindung vorliegt.

3,435 mg Subst.: 8,830 mg CO_2 u. 2,205 mg H_2O.

$C_{29}H_{37}O_6N$ (495)	Ber. C 70,30	H 7,48
	Gef. „ 70,10	„ 7,18.

Als 1 g Base mit 2 g Piperonal in 10 ccm Alkohol und 0,5 g KOH 24 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht wurde, war die Lösung tief braungelb geworden. Es wurde mit Wasser ausgefällt, unter Kühlung mit verd. Salzsäure angesäuert, ausgeäthert. Ein großer Teil stickstofffreier Substanz blieb ungelöst, während gleichzeitig, am Geruch der alkalischen Lösung deutlich erkennbar, eine *Aminbase* abgespalten worden war. Man filtrierte die saure wäßrige Lösung ab, entfernte den gelösten Äther durch einen Luftstrom und fällte mit Soda eine braungelbe amorphe basische Substanz aus. Sie war nicht krystallisierbar, sah sehr unerquicklich aus und wurde durch Umfällen aus Chloroform mit Petroläther einigermaßen gereinigt. Nach der Stickstoffbestimmung sind auch in dieser Substanz *nicht* 2 Moleküle Piperonal enthalten (Gef. N 3,19 Proc., für Mono-derivat $C_{27}H_{31}O_5N$ Ber. 3,12, für Di-derivat $C_{35}H_{35}O_7N$ Ber. 2,41 Proc. N). Sie gibt mit konz. Säuren purpurrote Halochromie, mit Eisenchlorid aber keine Färbung.

Piperonyliden-dihydrothebainon. Im Gegensatz zu Gulland und Robinson haben wir dieses Kondensationsprodukt krystallisiert erhalten, indem wir genau so verfuhren, wie bei der analogen Verbindung aus Dihydro-*des*-N-methyl-dihydro-thebainon. Gelbe, kurze und dicke Prismen. Schmelzp. 174—175°. Konz. Salzsäure gibt orangerote Halochromie, Eisenchlorid Grünfärbung.

4,240 mg Subst.: 0,127 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{26}H_{27}O_5N$ (433)	Ber. N 3,23	Gef. N 3,43.

Thebenon, $C_{17}H_{20}O_3$ (XX).

Das Jodmethylat des Dihydro-des-N-methyl-dihydro-thebainons wird in heißem Wasser gelöst und die Lösung nach Zugabe eines Überschusses von 10-proc. Natronlauge am absteigenden Kühler destilliert. Die übergehende Base wurde in Salzsäure aufgefangen und durch ihr Golddoppelsalz als *Trimethylamin* nachgewiesen.

Digitized by Google

0,1748 g Subst.: 0,0862 g Au.

$C_8H_9N.AuCl_4H$ Ber. Au 49,41 Gef. Au 49,48.

Wenn nichts Basisches mehr übergeht, wird der erkaltete Kolbeninhalt ausgeäthert, die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, dann getrocknet und eingedampft. Der Rückstand krystallisiert sofort und läßt sich aus Alkohol zu flachen Prismen umkrystallisieren, deren Schmelzpunkt nach wiederholter Reinigung bei 134—136° stehen bleibt. Die stickstofffreie Substanz ist in Laugen nicht löslich und zeigt keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. Die Ausbeute beträgt 80% der Theorie.

0,1019, 0,1461 g, 4,658 mg Subst.: 0,2803, 0,4020 g, 12,830 mg CO_2 und 0,0674, 0,0967 g, 3,040 mg H_2O.

$C_{17}H_{20}O_3$ (272) Ber. C 75,00 H 7,35

Gef. „ 75,01, 75,05, 75,14 „ 7,35, 7,35, 7,30.

Thebenon-oxim. Zur alkoholischen Lösung des Ketons fügte man die konz. wäßrige Lösung eines Überschusses von Hydroxylammoniumchlorid, machte mit Lauge gerade alkalisch und erhitzte das Ganze eine Stunde lang auf dem Wasserbad. Als dann der Alkohol abgedampft war, hatte sich das Oxim in großen farblosen Krystallen abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 201—204° schmolzen.

0,0975 g Subst.: 0,2534 g CO_2 und 0,0634 g H_2O. — 4,210 mg, 3,765 mg Subst.: 0,1685 (21°, 750 mm), 0,1499 (20°, 750 mm) ccm N.

$C_{17}H_{21}O_3N$ (287) Ber. C 71,04 H 7,39 N 4,88

Gef. „ 70,88 „ 7,25 „ 4,59, 4,58.

mono-Isonitroso-thebenon.

Zur Lösung von 1 g Thebenon in 10 ccm absol. Äther gab man 1 g Natriumdraht und unter Eiskühlung 1,5 g Amylnitrit, ließ über Nacht stehen und saugte dann das entstandene braune Natriumsalz, ohne es mit Luft in Berührung zu bringen, ab. Es wurde sogleich in Eiswasser gelöst und durch Einleiten von Kohlendioxyd zerlegt. Das ausgeschiedene harzige Produkt wurde getrocknet und nun mit wenig Äther angerieben, der ein gelbes krystallinisches Pulver zurückließ. Zur weiteren Reinigung krystallisierte man aus Alkohol um und gewann so lichtgelbe Prismen vom Schmelzp. 165° (unter Zersetzung).

4,210, 3,765 mg Subst: 0,1685 (21°, 750 mm), 0,1499 (20°, 750 mm) ccm N.

$C_{17}H_{19}O_4N$ (301) Ber. N 4,65 Gef. N 4,58, 4,59.

Digitized by Google

mono-Benzal-thebenon.

0,2 g Thebenon wurden mit 0,5 g Benzaldehyd in 3 ccm Alkohol gelöst, dazu gab man 4—5 Tropfen 10-proc. Kalilauge und ließ über Nacht stehen. Dann hatten sich schöne farblose seidenglänzende Blätter ausgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 162° schmolzen.

4,080, 3,885 mg Subst: 11,900, 11,350 mg CO_2, 2,450, 2,385 mg H_2O.

$C_{24}H_{24}O_3$ (360) Ber. C 79,96 H 6,74
Gef. „ 79,54, 79,68 „ 6,72, 6,87.

Um eine etwa mögliche Kondensation mit 2 Mol Aldehyd zu erreichen, wurde in einem gleichartigen Ansatz 1 g Thebenon 25 Stunden lang am Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Die nach dem Erkalten abgesaugten Krystalle (0,95 g = 72% d. Th.), schmolzen nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und Äther direkt bei 161—164° und waren reines *mono*-Derivat. Die gelb gefärbte Lauge enthielt außer noch gelöster Benzalverbindung geringe Mengen einer leicht löslichen harzigen Substanz.

mono-Piperonal-thebenon.

Aus 0,2 g Thebenon und 0,3 g Piperonal in gleicher Weise dargestellt; nach einem Tag waren 0,25 g des Reaktionsproduktes auskrystallisiert, die man aus Aceton umkrystallisierte. Schmelzpunkt 185—186°.

3,885, 3900 mg Subst: 10,645, 10,693 mg CO_2, 2,115, 2,150 mg H_2O.

$C_{25}H_{24}O_5$ (404) Ber. C 74,26 H 5,94
Gef. „ 74,69, 74,75 „ 6,09, 6,17

Oxydatin von Thebenon zum Diketon $C_{17}H_{18}O_4$.

1 g Thebenon wurde in 2 ccm Eisessig gelöst. Dazu gab man die Lösung von 0,8 g Chromtrioxyd in sehr wenig Wasser, mit der 5fachen Menge Eisessig verdünnt, und erhitzte das Gemisch auf dem Wasserbad. Nachdem die Chromsäure verbraucht war, wurde der Eisessig am Wasserbad abgedampft und der Rückstand mit Essigester und wenig Wasser digeriert. Der Essigester-Auszug wurde mit verdünnter Lauge gewaschen und hinterließ dann nach dem Eindunsten eine leicht gelbe Substanz, die aus Alkohol in langen, farblosen, bei 185—187° schmelzenden Platten krystallisierte.

Digitized by Google

4,858 mg Subst: 11,870 mg CO_2, 2,450 mg H_2O.
$C_{17}H_{18}O_4$ (286) Ber. C 71,32 H 6,29
Gef. „ 71,26, „ 6,30

Dioxim. Die alkoholische Lösung von 0,2 g Diketon wurde mit überschüssigem $NH_2OH.HCl$ in konz. wäßriger Lösung versetzt, dann wurde mit Natronlauge eben alkalisch gemacht und das Ganze eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Der Alkohol wurde dann weggedampft und es hinterblieb das Dioxim in amorphem Zustand, ließ sich aber aus Methylalkohol zu farblosen Prismen umkrystallisieren, die bei 155—160° unter Aufschäumen schmolzen, wieder fest wurden und bei 260° ihren endgültigen Schmelzpunkt hatten. Daß das erste Schmelzen auf Krystallalkohol zurückzuführen ist, geht daraus hervor, daß das im Vakuum bei 130—140° getrocknete Präparat nur den höheren Schmelzpunkt zeigte.

4,045 mg Subst: 0,310 ccm N (20°, 749 mm)
$C_{17}H_{20}O_4N_2$ (316) Ber. N 8,86 Gef. N 8,80

Durch Kochen mit 2 n-Schwefelsäure wurde das Dioxim zum Diketon und Hydroxylamin zurückgespalten.

isomeres Dioxim aus Isonitroso-thebenon.

Isonitroso-thebenon lieferte, in gleicher Weise wie eben beschrieben mit Hydroxylamin umgesetzt, ein isomeres Dioxim, das aus Äther in farblosen Rosetten vom Schmelzp. 236—239° krystallisierte und bei der Zersetzung mit Schwefelsäure ein nicht krystallisierbares Öl lieferte. Zweifellos liegt hier ein 1,2-Dioxim vor.

4,095 mg Subst: 0,309 ccm N (24°, 7,38 mm)
$C_{17}H_{20}O_4N_2$ Ber. N 8,86 Gef. N 8,42

Digitized by Google

Über die Oxime des p-Methoxy-benzils;

von *Jakob Meisenheimer, Hans Lange*[1]) und *Walter Lamparter.*[2])

(5. Mitteilung zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingelaufen am 15. Mai 1925.)

Unsymmetrisch substituierte Benzile müssen nach der Hantzsch-Wernerschen Theorie vier Mono- und vier Dioxime liefern. Diese Forderung der Theorie wird im folgenden am Beispiel des *p-Methoxy-benzils* bestätigt. Von den Monoximen sind zwei, das *α*-4′- und das *β*-4′-*Methoxy-benzil-7-oxim* — fortan der Kürze halber α_1- und β_1-Monoxim genannt — in der 3. Abhandlung[3]) beschrieben worden. Nunmehr sind auch die beiden noch fehlenden isomeren Monoxime auf analogem, durch die folgenden Formeln wiedergegebenen Wege dargestellt worden:

$$C_6H_5.CH{:}C(NO_2).C_6H_4OCH_3 \quad (I),$$

$$\xrightarrow[\text{lisches Kali}]{\text{methylalkoho-}} C_6H_5.C(OCH_3)_2.\underset{\underset{NOH}{\vdots}}{C}.C_6H_4OCH_3 \quad (II),$$

$$\xrightarrow[\text{essig}]{\text{Eis-}} C_6H_5.CO.\underset{\underset{NOH}{\vdots}}{C}.C_6H_4OCH_3 \quad (III;\ \text{Schmelzp. } 108—110^0),$$

$$\xrightarrow[\text{Salzsäure}]{\text{konz.}} C_6H_5.CO.\underset{\underset{HON}{\vdots}}{C}.C_6H_4OCH_3 \quad (IV;\ \text{Schmelzp. } 170^0).$$

Sie werden nachstehend als α_2- und β_2-Monoxim bezeichnet, und zwar ist nach der Bildungsweise[4]) das Oxim vom Schmelzp. 108—110° (III) als der *α*-, das höher schmelzende (170°, IV) als der *β*-Reihe zugehörig zu betrachten; dementsprechend sind die obigen Konfigurationsformeln gewählt. Mit ihrer Benennung deckt sich durchaus das chemische Verhalten. Das α_2-Oxim wird sowohl durch Salzsäure wie durch Natronlauge in das

[1]) Vgl. Diss. von Hans Lange, Tübingen 1924.
[2]) Vgl. Diss. von Walter Lamparter, Tübingen 1925.
[3]) B. 57, 282 (1924). — IV: B. 57, 289 (1924).
[4]) Vgl. die 3. Abhandlung.

Digitized by Google

β_2-Oxim umgelagert, das Acetylderivat vom β_2-Monoxim liefert bei der Verseifung quantitativ das Oxim zurück; die Säurederivate des α_2-Monoxims sind äußerst unbeständig, so daß ihre Darstellung nicht gelang.

Bei weiterer Oximierung gehen sowohl das α_1-, wie das α_2-Monoxim in dasselbe bei 206—207° schmelzende *α-Dioxim* über. Da die Konfiguration[1]) der α-Monoxime einwandfrei feststeht, so ergibt sich aus der Bildung des Dioxims aus *beiden* α-Monoximen ohne weiteres seine Raumformel (VI). Es entspricht in seinen Reaktionen dem α-Dioxim des gewöhnlichen Benzils. Von allen p-Methoxy-benzil-dioximen besitzt es den höchsten Schmelzpunkt, ist in den üblichen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich, sein Diacetylderivat ist glatt und normal verseifbar; durch Erwärmen mit Natronlauge oder Überhitzen mit Alkohol wird das Dioxim (leichter als gewöhnliches α-Benzil-dioxim) in ein neues Dioxim verwandelt, das als *β-Dioxim* bezeichnet sei, Schmelzp. 176°.

Das β-Dioxim ist das beständigste der Reihe, es läßt sich aus den drei andern durch Umlagerung gewinnen, entsteht aber nie durch direkte Oximierung als primäres Produkt. Durch Verseifung seines Diacetyläthers wird es unverändert zurückerhalten. Die ihm zuerteilte Konfiguration (VIII) folgt daraus, daß die drei übrigen in Betracht kommenden Formeln mit Sicherheit den drei anderen Dioximen zugewiesen werden können.

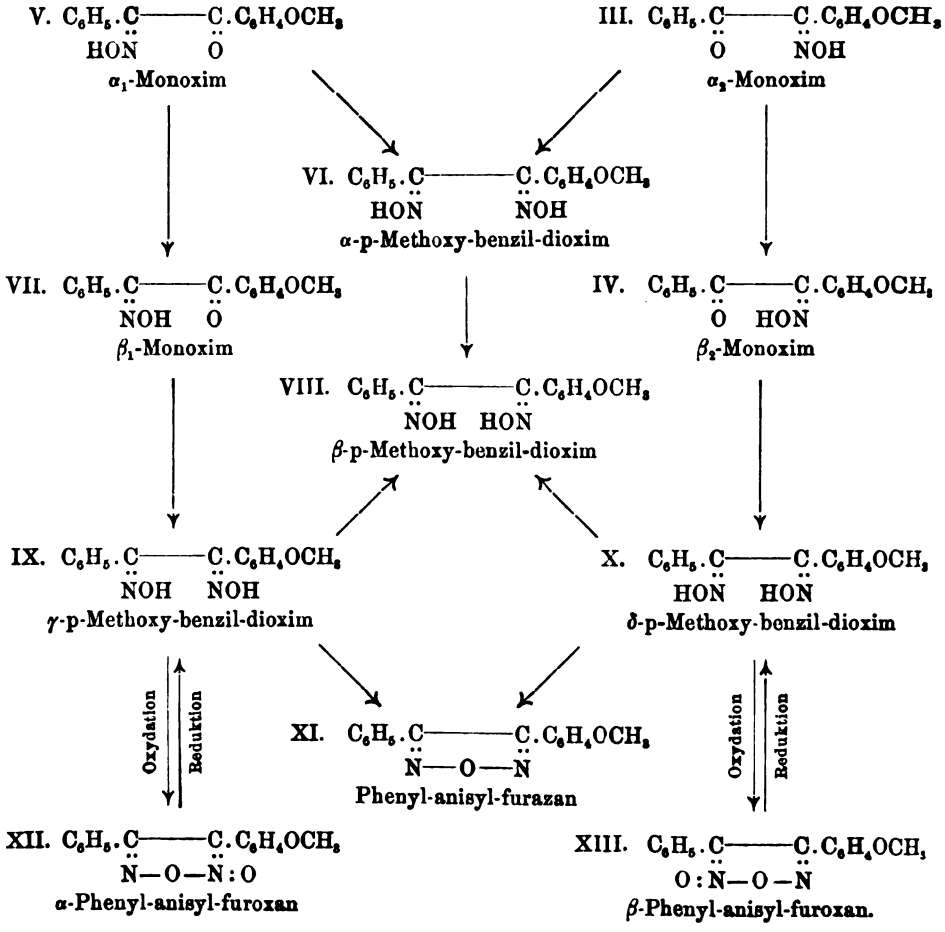
Ein drittes und ein viertes Dioxim vom Schmelzp. 89–91° (*γ-Dioxim*) bzw. 114—115° (*δ-Dioxim*) gewinnt man bei vorsichtiger Oximierung des β_1- bzw. β_2-Monoxims in alkalischer Lösung. Die beiden Dioxime sind einander sehr ähnlich und gleichen ferner nicht nur in ihrer Bildung, sondern auch in ihrem Verhalten dem γ-Dioxim des gewöhnlichen Benzils: Sie sind sehr unbeständig und gehen unter den verschiedensten Bedingungen in das β-Dioxim über, ihre Diacetylderivate sind *nicht* normal verseifbar, sondern liefern dabei quantitativ das *Anhydrid* (XI). Durch ihre Entstehungsweise aus den zwei β-Monoximen von bekannter Konfiguration ist in beiden Di-

[1]) Die von mir begründete Formel der Benzilmonoxime hat kürzlich eine neue Bestätigung durch E. P. Kohler erfahren, der durch Aufspaltung der *3, 4-Diphenyl-isoxazol-5-carbonsäure* mit Ozon *β-Benzil-monoxim* erhielt (Am. 46, 1733 [1924]).

Digitized by Google

oximen die Lagerung *einer* Hydroxylgruppe bestimmt, sie steht in *anti*-Phenyl-Stellung im γ- und in *anti*-Methoxy-phenyl-Stellung im δ-Dioxim. Da nur bei *amphi*-Stellung beider Hydroxylgrupen zwei verschiedene Dioxime mit so weitgehend analogen Eigenschaften zu erwarten sind, so sind ihre Raumformeln damit gegeben (IX und X).

Es gelingt indessen, die *amphi*-Formeln für das γ- und das δ-Dioxim mit noch viel größerer Sicherheit zu beweisen. Sämtliche Benzildioxime verlieren bekanntlich bei der Oxydation



Digitized by Google

sehr leicht zwei Wasserstoffatome. In der ersten Mitteilung[1]) ist die Ansicht vertreten worden, daß den Oxydationsprodukten *nicht die Peroxydformel*, sondern die von H. Wieland[2]) aufgestellte *Furoxanformel* zukommt. Nun fordert die letztere Auffassung die *Existenz zweier isomerer Phenyl-anisyl-furoxane* (XII und XIII), und zwar mußte offenbar das γ-Dioxim XII, das δ-Dioxim XIII liefern, während aus dem α- und dem β-Dioxim Gemische beider Furoxane zu erwarten waren. Der Versuch entschied ganz eindeutig in diesem Sinne: Die Oxydationsprodukte des γ- und des δ-Dioxims sind sich zwar sehr ähnlich, das erstere schmilzt bei 107°, das andere bei 97°; auffälligerweise gibt die Mischprobe beider keine Schmelzpunktsdepression. Aber daß sie trotzdem verschieden sind, geht unzweifelhaft daraus hervor, daß sie bei der Reduktion ganz reines γ- bzw. δ-Dioxim zurückliefern, und zwar jedes Furoxan dasjenige Dioxim, aus dem es durch Oxydation hervorgeht.

Nach diesen Ergebnissen kann an den Raumformeln der Benzildioxime kein Zweifel mehr bestehen. Die früher bewiesene Tatsache, daß die Anhydridbildung am leichtesten aus dem γ-Benzil-dioxim erfolgt, kann dem gegenüber nicht ins Gewicht fallen, vielmehr wird man in den obigen Resultaten eine kräftige Stütze der in der zweiten Mitteilung[3]) gegebenen Erklärung für die Art, wie die Wasserabspaltung zustande kommt, erblicken müssen.

Die Methoxylgruppe hat einen starken Einfluß auf die Beständigkeit der Oxime; sie stößt die Hydroxylgruppe ab: Das α_2-Monoxim (III) ist labiler als das α_1-Monoxim (V), das γ-Dioxim (IX) unbeständiger als das δ-Dioxim (X). Diese Feststellung deckt sich mit Beobachtungen, die A. Hantzsch[4]) früher bei den *p-Methoxy-benzophenon-oximen* gemacht hat. Der Einfluß der Substituenten im Benzolkern auf die Beständigkeit von Benziloximen soll genau untersucht werden; wir hoffen, damit zugleich die Frage der Konfiguration der Benzophenonoxime und Benzaldoxime endgültig klären zu können.

Besondere Hervorhebung verdient schließlich noch folgendes. Bei jeder vorsichtigen, d. h. Umlagerungen ausschließenden Oximierung vollzieht sich in der Benzilreihe der Eintritt der Oximidogruppe so, daß die Hydroxylgruppe nach dem aromatischen Kern hinzeigt: Zunächst entstehen

---

[1]) B. **54**, 3206 (1921).
[2]) A. **329**, 241 (1903); **358**, 36 (1908).
[3]) B. 57, 276 (1924).
[4]) B. **24**, 27 (1891).

Digitized by Google

α-Monoxime, α-Monoxime gehen bei weiterer Behandlung in α-Dioxime über, β-Monoxime bilden γ- bzw. δ-Dioxim. Ja, selbst wenn die Einführung der Oximidogruppe nicht mit Hydroxylamin, sondern mit salpetriger Säure erfolgt, gilt die gleiche Regel: Desoxybenzoine werden in α-Benzil-monoxime umgewandelt. *Die entstehende Form ist stets die instabile.* Nun stellt man sich den Prozeß der Oximbildung gewöhnlich so vor, daß zunächst Hydroxylamin an das Keton angelagert wird. In dem Anlagerungsprodukt XIV

XIV.
$$\begin{matrix} & OH \\ & \cdot \\ R . & C . R_1 \\ & \cdot \\ H . & N . OH \end{matrix}$$

ist die NHOH-Gruppe um die C—N-Achse frei drehbar, und die ungezwungenste Annahme ist die, daß die Wasserabspaltung zum Oxim dann erfolgt, wenn die Hydroxylgruppe am Kohlenstoff und das Wasserstoffatom am Stickstoff in Nachbarschaft sind. In dem Augenblick steht aber, wie man am Modell leicht sieht, die Hydroxylgruppe am Stickstoff von den beiden Radikalen R und R_1 gleichweit entfernt. Warum wendet sich die Hydroxylgruppe nun nicht sofort nach dem Ort, an dem sie unter den Reaktionsbedingungen stabil ist, sondern nimmt zuerst die labile Lage ein, obwohl der Weg nach beiden Plätzen gleichweit ist und obwohl sie zum Einrücken in die stabile Form auf demselben Weg zurückkehren muß? Man sieht, die obigen Vorstellungen über den Reaktionsverlauf führen zu einem Widerspruch; der Widerspruch verschwindet, wenn man sich bei der NHOH-Gruppe die freie Drehbarkeit aufgehoben denkt und annimmt, daß in XIV. das Wasserstoffatom der NHOH-Gruppe in der Nähe des einen Radikals, in diesem Falle des Acylrestes, festgehalten wird.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung des als Ausgangsmaterial benötigten *4'-Methoxy-7'-nitro-stilbens*[1]) (I) konnte in mehrfacher Hinsicht verbessert werden: Zur Reduktion des *p-Nitro-benzylcyanids* empfiehlt es sich, von vornherein etwas mehr Zinn zu nehmen, da sonst die Reduktion zu lange dauert und die Ausbeuten am Zinndoppelsalz des *p-Amino-benzylcyanids* stark zurückgehen. Zur Gewinnung des freien Aminocyanids trägt man eine konzentrierte kalte Lösung des Zinndoppelsalzes in viel überschüssige kalte 10-proc. Natronlauge ein; die Base scheidet sich in Schüppchen rein ab. Aus der Mutterlauge erhält man den Rest durch Ausäthern und reinigt ihn durch Umwandlung in das schwer lösliche Chlorhydrat. — Wesentlich ist es fernerhin, die Diazotierung des p-Amino-benzylcyanids stets nur in kleinen Portionen (6,5 g = $^1/_{20}$ Mol) vorzunehmen; das Zutropfen der sehr verdünnten Natriumnitritlösung (3,5 g in 100 ccm Wasser) zum lebhaft siedenden, während der ganzen Reaktionsdauer kräftig durchgerührten Gemisch hat so langsam zu erfolgen, daß die Farbe der Flüssigkeit stets hell orange-

[1]) J. Meisenheimer und K. Weibezahn, B. 54, 3200 (1921).

Digitized by Google

gelb bleibt. Verfärbung in rot oder gar braun ist ein sicheres Zeichen von Verharzung. Um letzterer vorzubeugen, ist es außerdem nötig, die Dauer der Umsetzung tunlichst zu beschränken (1½ Stunden) und dann sofort abzukühlen. Die Ausbeute an rohem, harzhaltigem *p-Oxy-benzylcyanid* beträgt durchschnittlich 5,5 g; eine Reinigung vor der Methylierung ist überflüssig. — Beim Erkalten des Methylierungsgemisches schieden sich bisweilen in geringer Menge in Äther schwer lösliche, glänzende Blättchen ab, die sich nach mehrfachem Umlösen aus Wasser bei 185—186° verflüssigten.

0,1709 g Subst.: 0,4106 g CO_2, 0,1020 g H_2O. — 0,1890 g Subst.: 14,2 ccm trockn. N (21°, 731 mm).

$C_9H_{11}O_2N$ (165,1)	Ber. C 65,41	H 6,71	N 8,49
	Gef. „ 65,54	„ 6,68	„ 8,39.

Schmelzpunkt und Analyse identifizieren sie als *p-Methoxy-phenyl-acetamid* (Schmelzp. 188—189°)[1]; die Verseifung des Cyanids zum Amid wird wohl bereits beim Diazotierungsprozeß vor sich gegangen sein. — Zur Verseifung des *p-Anisyl-isonitro-acetonitril-kaliums* erhält man 10 g in einem langhalsigen Jenenser 1-Literkolben ohne Rückflußkühlung 6—8 Stunden mit 700 ccm 5-proc. Natronlauge in gelindem Sieden, bis die stark eingeengte Lösung zu einem dicken weißen Brei vom *p-Anisyl-isonitro-methan-natrium* erstarrt. Nach dem Erkalten wird über Asbest abgesaugt, was, wenn nicht zu weit eingedampft war, sehr gut geht, zunächst mit mäßig konz. Natronlauge, dann mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Zur Analyse wird das Rohprodukt aus Alkohol umkrystallisiert (2,5 g lösen sich in 150 ccm heißem Alkohol).

0,1844 g Subst.: 11,2 ccm trockn. N (19°, 730 mm). — 0,1309 g Subst.: 0,0445 g Na_2SO_4.

$C_8H_8O_3NNa + 1H_2O$ (207,1)	Ber. N 6,77	Na 11,11
	Gef. „ 6,82	„ 11,01.

Die farblosen filzigen Nädelchen des Monohydrats färben sich oberhalb 200° gelb und braun, restlose Verflüssigung findet erst bei 290—300° statt. Beim Stehen an der Luft tritt alsbald Verwitterung und merklicher Gewichtsverlust ein. — Zur Gewinnung des *Anisyl-nitro-methans* wird das rohe, gut ausgewaschene Natriumsalz in Wasser gelöst und in die kalte Flüssigkeit unter lebhaftem Schütteln auf der Maschine Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Das ausfallende gelbliche Öl wird in Äther aufgenommen; nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers im Vakuum erhält man etwa 80 Proc. der Theorie an Anisyl-nitro-methan. Eine Destillation vor der Kondensation mit Benzaldehyd erübrigt sich; die Kondensation liefert bis zu 70 Proc. d. Th. an *Methoxy-nitro-stilben*, daneben in wechselnder Menge leichter lösliche, hellgelbe Krystallnadeln, die unscharf bei 120—125° schmelzen, aber nicht weiter untersucht worden sind.

[1] H. Salkowski, B. 22, 2140 (1889).

Digitized by Google

α-4'-Methoxy-benzil-7'-oxim-7,7-dimethylacetal (*α_2-Acetaloxim*, II). Je 1 g 4'-Methoxy-7'-nitro-stilben wird mit 10 ccm 30-proc. methylalkoholischem Kali im Schwefelsäurebad zuerst auf etwa 80° und allmählich weiter bis auf 150° erwärmt. Wenn sich der größte Teil des Methylalkohols verflüchtigt hat, entzündet man den entweichenden Dampf und beläßt die klare gelbe Flüssigkeit nach endgültigem Verlöschen der Flamme noch 1 Minute bei 150°. Nach dem Herausheben aus dem Bade erstarrt die Schmelze schnell zu einer harten Masse, diese löst sich in 4—5 ccm Wasser restlos auf, bei weiterem Wasserzusatz scheidet sich dann das Acetaloxim in farblosen Flocken aus. Das Rohprodukt schmilzt nach ausgiebigem Waschen mit Wasser zwischen 200 und 205°; die Ausbeute beträgt 70 bis 75 Proc. d. Th. Aus dem Filtrat werden durch Kohlensäure noch etwa 5 Proc. weniger reines Acetaloxim gefällt. Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 205°.

0,2542 g Subst.: 0,6300 g CO_2, 0,1144 g H_2O. — 0,1866 g Subst.: 8,2 ccm trockn. N (23°, 733 mm).

$C_{17}H_{19}O_4N$ (301,3)	Ber. C 67,75	H 6,35	N 4,65
	Gef. „ 67,61	„ 6,36	„ 4,88.

Das α_2-Acetaloxim bildet rein weiße filzige Nadeln und ist schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; in seinem Verhalten zeigt es die größte Ähnlichkeit mit dem früher beschriebenen α_1-Acetaloxim.[1])

α-4'-Methoxy-benzil-7'-oxim (*α_2-Monoxim*, III). Reines α_2-Acetaloxim erwärmt man mit der 4fachen Menge Eisessig einige Minuten auf dem Wasserbade, läßt die klare Lösung über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und trägt sie dann tropfenweise in Eiswasser ein; zunächst scheidet sich ein farbloses Öl ab, das allmählich erstarrt. Das mit Wasser gewaschene und getrocknete Rohprodukt verflüssigt sich zwischen 100° und 105°, die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Durch Aufnehmen in kalter 5-proc. Natronlauge und vorsichtiges Wiederausfällen mit kalter sehr verdünnter Salzsäure steigt der Schmelzpunkt auf 108—110°.

---

[1]) B. 57, 287 (1924).

Digitized by Google

0,0884 g Subst.: 0,2282 g CO_2, 0,0420 g H_2O. — 0,1925 g Subst.: 9,4 ccm trockn. N (23°, 732 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$ (255,2)	Ber. C 70,59	H 5,09	N 5,50
	Gef. „ 70,42	„ 5,32	„ 5,42.

Das α_2-Monoxim ist in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform sehr leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff ist seine Löslichkeit in der Kälte erheblich geringer, jedoch bleibt der Schmelzpunkt selbst nach mehrmaligem Umlösen unscharf. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol geht es zum Teil in die β-Form über, bei mehrstündigem Kochen in genanntem Lösungsmittel ist diese Umwandlung vollständig. Die nämliche Umlagerung bewirkt 24-stündiges Stehen mit konz. Salzsäure. In Ätzalkalien löst sich das Oxim mit gelber Farbe. Es gelang weder mit Essigsäureanhydrid noch in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid krystallisierende Acylderivate zu erhalten.

β-4'-Methoxy-benzil-7'-oxim (β_2-*Monoxim*, IV). Trocknes α_2-Acetal-oxim wird mit konz. Salzsäure übergossen und innig verrührt. Dabei färbt sich die Masse zunächst gelbbraun, wird ölig und nimmt dann Aussehen und Konsistenz von Senf an. Allmählich hellt sich die Farbe weiter auf, die Substanz wird zähe und schließlich fest. Man fügt noch etwas Salzsäure zu und läßt 15—20 Stunden stehen. Das körnige Reaktionsprodukt wird in viel Eiswasser aufgenommen und nach dem Absaugen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen; es schmilzt bei 155—160°, die Ausbeute ist quantitativ. Durch Umlösen aus wenig Alkohol wird der Schmelzpunkt bei 170° konstant.

0,3735 g Subst.: 0,9650 g CO_2, 0,1725 g H_2O. — 0,1853 g Subst.: 8,9 ccm trockn. N (20°, 733 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$	Ber. C 70,59	H 5,09	N 5,50
	Gef. „ 70,49	„ 5,17	„ 5,39.

Die farblosen Krystalle sind in den beim α_2-Oxim genannten Lösungsmitteln gleichfalls leicht löslich, doch ist die Löslichkeit durchweg bedeutend geringer. Die alkalische Lösung ist intensiv gelb gefärbt.

Acetyl-β-4'-methoxy-benzil-7'-oxim. Acetylierung mit Essigsäureanhydrid wie beim β_1-Monoxim.[1]) Das Rohprodukt er-

[1]) B. 57, 284 (1924).

Digitized by Google

starrt sehr rasch und wird aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute erreicht nahezu die Theorie.

0,1422 g Subst.: 5,9 ccm trockn. N (19°, 730 mm).

$C_{17}H_{15}O_4N$ (297,2) Ber. N 4,71 Gef. N 4,66.

Derbe, rein weiße Krystalle vom Schmelzp. 99—100°; bei längerem Liegen an der Luft werden sie gelblich, riechen nach Essigsäure und verflüssigen sich unscharf. Läßt man das Acetat mit verdünnter wäßriger Natronlauge einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so erhält man aus der klaren gelben Lösung das β_2-Oxim fast quantitativ zurück.

Es ist beachtenswert, daß — anders wie bei den gewöhnlichen Benzilmonoximen — die labilen α-p-Methoxy-benzil-monoxime niedriger schmelzen und leichter löslich sind als die stabilen β-Monoxime; bei den Acylderivaten liegen die Verhältnisse umgekehrt, auch wieder im Gegensatz zu den entsprechenden Abkömmlingen des nicht substituierten Benzils.

α-p-Methoxy-benzil-dioxim (VI). 5 g α_1- oder α_2-Monoxim werden mit 100 ccm kalter 15-proc. Natronlauge übergossen und in die gelbe Lösung in kleinen Portionen unter Umschütteln 10 g Hydroxylaminchlorhydrat eingetragen. Das Oximierungsgemisch bleibt danach längere Zeit (1 oder 2 Tage) bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die Entfärbung vollständig ist bzw. ein Zurückgehen der Farbe nicht mehr zu beobachten ist. Die alkalische Flüssigkeit wird alsdann unter Kühlung mit stark verdünnter Salzsäure angesäuert, der ausfallende voluminöse, flockige Niederschlag abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und zur restlosen Entfernung recht fest anhaftenden Wassers im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt im allgemeinen zwischen 190 und 200°; er schwankt mit dem Gehalte an im Verlaufe der Oximierung sekundär sich bildendem β-Dioxim. Zur Entfernung des letzteren wird zweimal mit je 30 ccm Alkohol einige Minuten ausgekocht, heiß filtriert und mit heißem Alkohol gewaschen. Der Rückstand, ein weißes Pulver, ist reines α-p-Methoxy-benzil-dioxim vom Schmelzp. 206—207°. Aus den alkoholischen Mutterlaugen wird neben Spuren von α-Dioxim nach dem Einengen nahezu reines β-Dioxim gewonnen. Die Ausbeute an Dioximen ist fast quantitativ, an reinem α-Dioxim beträgt sie 75—80 Proc. d. Th.

Digitized by Google

Auch in saurer Lösung verläuft die Oximierung der α-Monoxime ebenso glatt und vollständig: Trägt man 1 g α_1-Monoxim in eine bei Zimmertemperatur gesättigte alkoholische Lösung von überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat ein, so beginnt sich nach 15—20 Stunden reines α-Dioxim in derben weißen Krystallen abzuscheiden; die Umsetzung geht bei gewöhnlicher Temperatur allerdings sehr langsam, in 14 Tagen erhält man 0,8 g α-Dioxim, die alkoholische Flüssigkeit enthält durch minimale Mengen von α-Dioxim verunreinigtes β-Dioxim. In siedender alkoholischer Lösung ist die Oximierung in einigen Stunden beendet, das α-Dioxim bedeckt als weißes Pulver den Kolbenboden, die Ausbeute an α-Dioxim beträgt gleichfalls etwa 80 Proc. — Zur Analyse diente ein nach der ersten Methode dargestelltes, durch Auskochen mit Alkohol gereinigtes Präparat.

0,1228 g Subst.: 0,2994 g CO_2, 0,0594 g H_2O. — 0,1127 g Subst.: 10,4 ccm trockn. N (17°, 741 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$ (270,2)	Ber. C 66,64	H 5,22	N 10,37
	Gef. „ 66,51	„ 5,41	„ 10,59.

Das α-p-Methoxy-benzil-dioxim ist sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; gegen Kochen mit Alkohol unter gewöhnlichem Druck erweist es sich als ziemlich beständig, in 30 Stunden gehen nur etwa 10 Proc. in die β-Form über. Die Umwandlung vollzieht sich aber quantitativ bei 12stündigem Erhitzen mit der 5fachen Menge Alkohol im Einschmelzrohr auf 150°. Von Ätzalkalien wird das α-Dioxim farblos gelöst, bei 5—6stündigem Erwärmen in mäßig konz. Natronlauge auf siedendem Wasserbade lagert es sich restlos in das β-Dioxim um.

Diacetyl-α-p-methoxy-benzil-dioxim. 4 g α-Dioxim bleiben mit 10 g Acetanhydrid 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, danach wird alles, ohne Rücksicht auf die abgeschiedenen Krystalle in Eiswasser eingetragen. Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 108°. Die Ausbeute ist quantitativ.

0,1188 g Subst.: 0,2905 g CO_2, 0,0568 g H_2O. — 0,1237 g Subst.: 9,0 ccm trockn. N (28°, 737 mm).

$C_{19}H_{18}O_5N_2$ (354,3)	Ber. C 64,39	H 5,12	N 7,91
	Gef. „ 64,41	„ 5,35	„ 8,14.

Derbe Nadeln oder Platten, in den üblichen Lösungsmitteln ziemlich schwer, in der Siedehitze leichter löslich. Bei der Verseifung mit *kalter* wäßriger Natronlauge gewinnt man ausschließlich reines α-Dioxim zurück.

β-p-Methoxy-benzil-dioxim (VIII). Es ist aus seinen Isomeren auf verschiedenen Wegen zu gewinnen (siehe dort). Ohne jegliche Nebenprodukte und völlig rein erhält man es aus dem

Digitized by Google

α-Dioxim durch Umlagerung mit wäßriger Natronlauge oder Erhitzen mit Alkohol im Einschmelzrohr auf 150°, sein Schmelzpunkt liegt bei 176°.

0,1181 g Subst.: 0,2888 g CO_2, 0,0568 g H_2O. — 0,0974 g Subst.: 9,2 ccm trockn. N (19°, 734 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$ (270,2)	Ber. C 66,64	H 5,22	N 10,37
	Gef. „ 66,71	„ 5,38	„ 10,66.

Das β-Dioxim ist in Alkohol, Aceton, Essigester und Xylol leicht, in Benzol und Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer, in der Siedehitze gleichfalls gut löslich. Nahezu unlöslich ist es in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Es krystallisiert vorwiegend in feinen weißen, zuweilen auch in derben durchsichtigen Nadeln. Das β-Dioxim ist außerordentlich beständig und wird selbst durch stundenlanges Kochen mit konz. Laugen nicht verändert, seine Alkalisalze sind farblos.

Diacetyl-β-p-methoxy-benzil-dioxim. β-Dioxim wird bei der 3fachen Gewichtsmenge Acetanhydrid einige Minuten erwärmt und dann 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; Aufarbeitung wie gewöhnlich. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt von 120—124° auf 130°.

0,1279 g Subst.: 0,3014 g CO_2, 0,0604 g H_2O. — 0,1185 g Subst.: 8,6 ccm trockn. N (23°, 739 mm).

$C_{19}H_{18}O_5N_2$ (354,3)	Ber. C 64,39	H 5,12	N 7,91
	Gef. „ 64,29	„ 5,29	„ 8,11.

Feine, weiße Nadeln, leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Bei der Verseifung mit Natronlauge liefert es das zugehörige Dioxim zurück.

γ-p-Methoxy-benzil-dioxim (*IX*). 3 g β_1-Monoxim werden in 50 ccm 15-proc. Natronlauge gelöst und in kleinen Portionen unter Umschütteln 6 g Hydroxylaminchlorhydrat zugegeben. Die tiefgelbe Flüssigkeit wird sodann auf 50—60° erwärmt, bis ein Rückgang der Farbe nicht mehr festzustellen ist; in einigen Stunden ist die Reaktion im allgemeinen beendet. — Läßt man dagegen den Versuch bei Zimmertemperatur stehen, so ist selbst nach Wochen das Monoxim unverändert; auch durch Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat, mit oder ohne Zusatz von Bariumcarbonat, in alkoholischer Lösung konnte eine Oximierung des β_1-Monoxims nicht erreicht werden. — Nach dem Erkalten wird die klare, nur noch ganz schwach gelbliche Lösung mit

Digitized by Google

Eiswasser verdünnt und unter Kühlung vorsichtig mit sehr verdünnter Salzsäure versetzt. Es fällt ein flockiger grauweißer Niederschlag aus, der auch bei tieferer Temperatur meist bald in eine klebrige Masse übergeht. Nach mehrtägigem Trocknen auf Ton und anschließend im Exsiccator läßt sich das Rohprodukt zerkleinern und pulvern, es schmilzt zwischen 86° und 91°. Jegliche Versuche, das γ-Dioxim durch Umkrystallisieren zu reinigen, scheitern an seiner Unbeständigkeit; durch Lösen in Benzol wird es langsam, in Alkohol und Äther rasch und vollständig in β-Dioxim umgelagert. Zur Entfernung von noch vorhandenem β_1-Monoxim oder gebildetem β-Dioxim digeriert man das gepulverte rohe γ-Dioxim einige Male mit kaltem Benzol, der Schmelzpunkt des so gereinigten Präparates liegt bei 89—91°.

0,1337 g Subst.: 0,3274 g CO_2, 0,0627 g H_2O. — 0,1168 g Subst.: 10,9 ccm trockn. N (23°, 739 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$ (270,2).	Ber. C 66,64	H 5,22	N 10,37
	Gef. „ 66,81	„ 5,41	„ 10,46.

Das γ-p-Methoxy-benzil-dioxim ist in Alkohol und Äther ziemlich leicht, in Benzol weniger gut löslich, allgemein ist seine Löslichkeit etwas geringer als die des zugehörigen β-Dioxims. Wird das γ-Dioxim über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt die zunächst völlig klare Schmelze oberhalb 100° wieder, um sich bei 174—176° nochmals zu verflüssigen (Übergang in β-Dioxim). Auch in festem Zustande wandelt es sich allmählich in die β-Form um. Die alkalische Lösung des γ-Dioxims ist farblos. Beim Erwärmen mit wäßriger Natronlauge lagert es sich zum größten Teil in das β-Dioxim um, daneben bilden sich etwa 5% *Furazan* (XI). Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man, wenn man die Oximierung des β_1-Monoxims nicht bei 50°, sondern auf siedendem Wasserbade vornimmt und auf 10 Stunden ausdehnt; aus der alkalischen Lösung scheiden sich, vornehmlich anfangs, 5—10% Anhydrid ab, beim Ansäuern der abgegossenen entfärbten Flüssigkeit erhält man reines β-Dioxim.

Diacetyl-γ-p-methoxy-benzil-dioxim. 4 g γ-Dioxim übergießt man mit 8 g Essigsäureanhydrid und läßt unter Umschütteln 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Beim Eintragen der

Digitized by Google

klaren Flüssigkeit in Eiswasser scheidet sich ein farbloses Öl ab, das beim Anreiben erstarrt. Das trockene Rohprodukt schmilzt bei 100—102°; zur Reinigung wird es wiederholt mit kaltem Methylalkohol digeriert.

0,1150 g Subst.: 0,2734 g CO_2, 0,0549 g H_2O. — 0,1176 g Subst.: 8,5 ccm trockn. N (24°, 741 mm).

$C_{19}H_{18}O_5N_2$ (354,3)	Ber. C 64,39	H 5,12	N 7,91
	Gef. „ 64,35	„ 5,30	„ 8,09.

Das Diacetylderivat erweist sich wie das freie γ-Dioxim als außerordentlich labil beim Aufnehmen in verschiedenen Lösungsmitteln. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus warmem Methylalkohol steigt der Schmelzpunkt auf 110—112° (Gemisch von γ- und β-Diacetyl-dioxim), nach nochmaligem Umlösen ist die Umwandlung in das β-Derivat vollständig. Auch aus bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösungen scheiden sich nach teilweisem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels stets Gemenge von γ- und β-Diacetyl-dioxim ab. Recht beständig ist dagegen das feste γ-Diacetyl-dioxim gegen höhere Temperatur. Das für die Analyse bestimmte, mehrfach mit Alkohol gewaschene, lufttrockene Präparat wurde im Vacuumtrockner 6 Stunden über siedendem Chloroform erhitzt, es schmolz danach wie anfangs bei 101—102°. Das Präparat ist wahrscheinlich durch sehr geringe Mengen von β-Isomerem verunreinigt, wie die Verseifung zeigt:

5 g Diacetyl-γ-dioxim bleiben mit überschüssiger mäßig konzentrierter Natronlauge 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, dann wird das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und das alkaliunlösliche Produkt abgesaugt. Sein Schmelzpunkt steigt durch Umkrystallisieren aus Alkohol von 78—79° auf 80°, es ist das Anhydrid, *Phenyl-anisyl-furazan* (XI).

0,1104 g Subst.: 0,2891 g CO_2, 0,0486 g H_2O. — 0,1179 g Subst.: 12,0 ccm trokn. N (24°, 740 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ (252,2)	Ber. C 71,40	H 4,80	N 11,11
	Gef. „ 71,44	„ 4,93	„ 11,39.

Das natron-alkalische Filtrat scheidet beim Ansäuern Spuren eines weißen Pulvers ab, das bei 175° schmilzt und durch Mischprobe als β-p-Methoxy-benzil-dioxim identifiziert werden kann. —

Digitized by Google

Man erhält durch Verseifen von 5 g γ-Diacetyläther 2,7 g reines Anhydrid und nur etwa 0,05 g β-Dioxim.

δ-p-Methoxy-benzil-dioxim (*X*). 2 g β_2-Monoxim werden in 80 ccm 10-proc. Natronlauge gelöst und unter Umrühren langsam 4 g Hydroxylaminchlorhydrat zugegeben. Die anfangs intensiv gelbe Flüssigkeit bleibt 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, bis ein Farbrückgang nicht weiter zu beobachten ist. Dann wird mit dem mehrfachen Volumen Eiswasser verdünnt und unter Kühlung mit sehr verdünnter Salzsäure angesäuert. Es scheidet sich ein voluminöser weißer Niederschlag ab, der beim Absaugen zusammenbackt und erst bei mehrtägigem Lagern im Exsiccator zu einer harten Masse erstarrt: diese schmilzt äußerst unscharf, beginnt ab 55° zu sintern und verflüssigt sich vollständig erst gegen 100°, der unscharfe Schmelzpunkt ist vermutlich durch Hydratbildung zu erklären.[1]) Nach wiederholtem Digerieren des Rohproduktes mit Benzol, wobei anfangs infolge Bildung einer Benzolverbindung sehr merkliche Erwärmung eintritt, liegt der Schmelzpunkt bei 110—112°. — Eine Reinigung kann mit Hilfe des Natriumsalzes erzielt werden. Die wenn nötig filtrierte, entfärbte Oximierungslösung wird unter Kühlung mit 50 bis 60-proc. Natronlauge versetzt, das ausgefällte und abgesaugte Natriumsalz wird in Wasser gelöst und wie oben weiter behandelt. Den Schmelzpunkt findet man nun bei 114°. — Zur Analyse wurde das rohe δ-Dioxim in kaltem Alkohol aufgenommen, von Spuren ungelöster Substanz abgetrennt, das Lösungsmittel in Luftstrom größtenteils verdunstet und der Rückstand mit wenig Benzol digeriert. Das so behandelte trockene Präparat verflüssigt sich bei 114—115°, hat mithin den gleichen Schmelzpunkt wie das durch Sublimation erhaltene δ-Dioxim (vergl. u.).

0,0942 g Subst.: 0,2407 g CO_2, 0,0480 g H_2O. — 0,0758 g Subst.: 6,1 ccm trockn. N (20°, 741 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2 + {}^1/_2\, C_6H_6$ (309,3)	Ber. C 69,87	H 5,54	N 9,06
	Gef. „ 69,69	„ 5,70	„ 9,14.

Das δ-p-Methoxy-benzil-dioxim bindet also $^1/_2$ Mol Krystallbenzol und unterscheidet sich dadurch scharf vom γ-Dioxim.

[1]) Vergl. *γ-Benzil-dioxim*, E. Beckmann und A. Köster, A. 274, 20 (1893).

Digitized by Google

Im Gegensatz zu letzterem läßt es sich aus kalter benzolischer und alkoholischer Lösung meist unverändert zurückgewinnen, vereinzelt trat allerdings schon in der Kälte und stets bei erhöhter Temperatur teilweise Umwandlung in das β-Dioxim ein. Bei mehrstündigem Erwärmen mit Natronlauge auf 80—100° lagert es sich quantitativ in die stabile β-Form um; gelegentlich wurde auch bei dem oben beschriebenen Darstellungsverfahren ohne ersichtliche Ursache an Stelle von δ- reines β-Dioxim erhalten. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zeigt das δ-Dioxim ein ähnliches Verhalten wie das γ-Dioxim, die klare Schmelze schäumt oberhalb 115° auf, erstarrt bis gegen 150° größtenteils wieder und verflüssigt sich um 170° abermals, es findet also wohl ebenfalls Übergang in das β-Dioxim statt. — Wird das δ-Dioxim bei 15 mm Druck[1]) auf 155° erhitzt, so sublimieren Phenyl-anisyl-furazan, unverändertes δ-Dioxim vom Schmelzpunkt 114—115° und β-Dioxim über. Der braunrote Rückstand schmilzt nach dem Auskochen mit Alkohol unscharf gegen 220°, er wurde nicht näher untersucht.

Acetylierung des δ-p-Methoxy-benzil-dioxims. δ-Dioxim wird mit der 4—6 fachen Menge mit Kältemischung gut vorgekühltem Essigsäureanhydrid versetzt; die klare Lösung bleibt einige Stunden in der Kälte stehen und wird dann auf Eis gegossen. Die sich abscheidende anfangs ölige, dann halbfeste klebrige Masse wäscht man dekantierend mit viel Wasser, sie erstarrt nur sehr langsam. Die Krystallisation läßt sich durch Anreiben mit wenig Äther oder Benzol etwas beschleunigen. Das gelbliche Rohprodukt (Schmp. 70—80°) wird auf Ton mit sehr wenig Äther mehrfach bis zum völligen Verschwinden des Essigsäuregeruchs verrieben. Der Rückstand ist dann rein weiß und hat die Zusammensetzung eines Diacetyl-p-methoxy-benzil-dioxims.

0,0715 g Subst.: 5,0 ccm trockn. N (20°, 740 mm).

$C_{19}H_{18}O_5N_2$ (354,3) Ber. N 7,91
Gef. „ 7,93.

Bei der Verseifung mit wäßriger kalter 10-proc. Natronlauge liefert das Diacetylderivat ein Gemenge von *Anhydrid* und *α-Dioxim*, und zwar wurden aus einem nach obigen Angaben

[1]) Vergl. J. Meisenheimer und W. Lamparter, B. 57, 276 (1924).

Digitized by Google

bereiteten Präparat 67% Anhydrid und 23% α-Dioxim gewonnen; blieb das Acetylierungsgemisch nicht unter 0°, sondern bei Zimmertemperatur stehen, so lieferte das Reaktionsprodukt 59% Anhydrid und 34% α-Dioxim. Erfolgte schließlich die Acetylierung durch kurzes Aufkochen mit Essigsäureanhydrid, so ergab die Verseifung nur 30—31% Dioximanhydrid und 64% α-Dioxim. Ohne Zweifel erfolgt also die Umlagerung in das α-Dioxim bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und nicht erst bei der Verseifung. Ein ähnliches Verhalten zeigt das γ-Dioxim des gewöhnlichen Benzils bei der Acetylierung; E. Beckmann und A. Köster[1]) erhielten „in außerordentlich vielen Fällen" Gemische von α- und γ-Dioximacetat. Das Bemerkenswerte ist dabei, daß unter diesen Bedingungen die Umlagerung nicht wie gewöhnlich zu dem β-, sondern zu dem α-Dioxim führt.

Phenyl-anisyl-furazan. Außer der bereits geschilderten Bildung durch Verseifung der Diacetyläther des γ- und des δ-p-Methoxybenzil-dioxims ist für die Darstellung dieses Stoffes das folgende Verfahren geeignet: Eines der p-Methoxy-benzil-dioxime wird mit der 5-fachen Menge Alkohol im Einschmelzrohr 12 Stunden auf 200—220° erhitzt. Der größere Teil des Anhydrids krystallisiert beim Erkalten der etwas eingeengten, schwach violett gefärbten alkoholischen Flüssigkeit aus (Schmp. 78—79°), den Rest erhält man durch Eingießen der Mutterlauge in Eiswasser (Schm. 76—78°). Das Rohprodukt — es hat häufig einen ganz schwach violetten Schein — wird durch Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt, der Schmelzpunkt erhöht sich dabei auf 80°. Die Ausbeute beträgt 90% der Theorie.

Das Dioximanhydrid krystallisiert vorherrschend in kurzen, feinen Nadeln, nicht so häufig sind derbe Nadeln oder flache, fächerförmig zusammengewachsene Gebilde; es ist leicht löslich und zeichnet sich durch große Beständigkeit aus, so wird es durch stundenlanges Kochen mit Alkali nicht verändert.

Bei der *Oxydation der p-Methoxy-benzil-dioxime* bewährt sich vorzüglich die von G. Ponzio[2]) für die Gewinnung des Diphenyl-

[1]) A. 274, 23 (1893). [2]) C. 1906 (I), 1700.

Digitized by Google

furoxans gegebene Vorschrift. Ferricyankalium liefert in nicht so guter Ausbeute ein weniger reines Produkt.

α-Phenyl-anisyl-furoxan (XII). 5 g γ-p-Methoxy-benzil-dioxim werden in etwa 50 ccm 10-proc. Natronlauge gelöst und allmählich in 200 ccm Natriumhypochlorit-Lösung eingetragen, welch letztere man sich stets frisch durch Sättigen 10-proc. Natronlauge mit Chlor bereitet. Die Reaktion vollzieht sich momentan bei gewöhnlicher Temperatur, das Oxydationsprodukt scheidet sich sofort als grauweiße *feste*, meist flockige Substanz ab. Das rohe Furoxan verflüssigt sich bei 101—102°, durch Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 106—107°; die Ausbeute ist quantitativ.

0,1307 g Susbt.: 0,3210 g CO_2, 0,0547 g H_2O. — 0,1167 g Subst.: 11,1 ccm trockn. N (24°, 741 mm).

$C_{15}H_{12}O_3N_2$ (268,2).	Ber. C 67,14	H 4,51	N 10,45
	Gef. „ 67,00	„ 4,68	„ 10,66.

Das α-Phenyl-anisyl-furoxan bildet farblose glänzende Nadeln, es ist in Benzol, Aceton, Ligroin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester sehr leicht, in Methyl- und Äthylalkohol etwas schwerer löslich.

β-Phenyl-anisyl-furoxan (XIII), durch die Oxydation des δ-Dioxims wie oben. Das Reaktionsprodukt fällt hier zunächst stets als gelbes Öl aus, das in der Kälte im Verlauf weniger Stunden restlos erstarrt. Der anfängliche Schmelzpunkt von 88—92° erhöht sich bei einmaligem Umlösen aus Alkohol auf 95—97°, bleibt dann aber bei weiterem Umkrystallisieren konstant. Die Ausbeute erreicht die Theorie.

0,0994 g Subst.: 0,2442 g CO_2, 0,0406 g H_2O. — 0,1049 g Subst.: 10,0 ccm trockn. N (24°, 745 mm).

$C_{15}H_{12}O_3N_2$ (268,2)	Ber. C 67,14	H 4,51	N 10,45
	Gef. „ 67,02	„ 4,57	„ 10,74.

Farblose feine Nädelchen; auch das reine Produkt zeigt Neigung, sich aus der Lösung ölig abzuscheiden (zum Unterschied von der α-Verb.). Die Mischprobe mit der α-Verbindung verflüssigt sich zwischen 97° und 105°, gibt also keine Schmelzpunktsdepression. — Die beiden Furoxane dürften danach isomorph sein; in der Tat ergab die krystallographische Unter-

Digitized by Google

suchung, daß beide monoklin prismatisch krystallisieren, optisch die gleichen Eigenschaften zeigen und als krystallographisch identisch anzusprechen sind.

Bei der Oxydation von α- oder β-p-Methoxy-benzil-dioxim erhält man Gemenge von α- und β-Phenyl-anisyl-furoxan, ihre Trennung ist bei den gleichen Löslichkeitsverhältnissen beider Furoxane schwierig.

Die *Reduktion der Phenyl-anisyl-furoxane* vollzieht sich ganz glatt nach dem von A. Angeli[1]) zur Reduktion des Diphenyl-furoxans ausgearbeiteten Verfahren, nur ist hier bei der Empfindlichkeit der Reduktionsprodukte die Temperatur möglichst niedrig zu halten und die Einwirkungsdauer tunlichst zu beschränken.

1) In die etwa 30° warme Lösung von *3 g α-Phenyl-anisyl-furoxan* in 40 ccm Alkohol trägt man 5 g Zinkstaub ein und läßt dann 1,5 g mit etwas Alkohol verdünnten Eisessig zutropfen. Nach etwa 30 Minuten wird vom Zinkstaub abfiltriert und das Filtrat in Eiswasser gegossen. Es scheidet sich eine schmutzig weiße, klebrige Masse ab, die beim Stehen an der Luft erhärtet und die man nach zweitägigem Trocknen im Exsiccator pulvern kann. Das Reduktionsprodukt schmilzt bei 89—92°, die klare Schmelze erstarrt über 100° und verflüssigt sich bei 175° aufs neue; Schmelzpunktserscheinung wie Mischprobe identifizieren es einwandfrei als *γ-p-Methoxy-benzil-dioxim*. — Bei höherer Temperatur und längerer Einwirkungsdauer erhält man ein Gemenge von γ- und β-Dioxim, wie das bei der Unbeständigkeit des γ-Dioxims zu erwarten ist.

2) Die Reduktion des *β-Phenyl-anisyl-furoxans* erfolgt am besten bei 40—50°, im übrigen wie oben. Das trockene, gepulverte Reduktionsprodukt wird mit kaltem Benzol digeriert, der Schmelzpunkt liegt danach bei 112—114°, es erweist sich als *δ-p-Methoxy-benzil-dioxim.*

Die Oxydation der *amphi*-Dioxime und die Reduktion beider Furoxane ist, um einen Irrtum auszuschließen, auch nebeneinander von dem gleichen Bearbeiter durchgeführt worden.

Schon in einer früheren Mitteilung[2]) ist der Nachweis erbracht worden, daß das „δ-Benzil-dioxim" von Atack kein viertes Isomeres ist, vielmehr

[1]) B. 25, 1959 (1892). [2]) B. 57, 281 (1924).

Digitized by Google

ein Gemisch von α- und β-Dioxim darstellt. Wir haben die Versuchsanordnung von Atack auch auf das α-4'-Methoxy-benzil-7-oxim übertragen und gelangten dabei zu dem gleichen Ergebnis wie früher. Digeriert man nämlich das den Angaben Atacks entsprechend bereitete Oximierungsprodukt (Schmp. 180—190°) mit warmem Alkohol, so bleiben etwa $^3/_4$ der Substanz ungelöst, dieser Rückstand ist reines α-Dioxim, während aus der alkoholischen Mutterlauge ungefähr 20% reines β-Dioxim gewonnen werden können. Bei der Acetylierung liefert das ungereinigte Oximierungsprodukt entsprechend ein Gemenge von vorwiegend α- und weniger β-Diacetyl-dioxim.

(Geschlossen den 27. Juni 1925.)

Digitized by Google

Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids.

I. „Nitrosochlorierung" durch Nitrosylchlorid[1]);

von *Heinrich Rheinboldt* und *Otto Schmitz-Dumont.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 23. Mai 1925.)

Für die Reaktion des Nitrosylchlorids mit organischen Stoffen lassen sich theoretisch *drei* Fälle voraussehen:

1. *Das Nitrosylchlorid lagert sich — eventl. gespalten in die Komponenten NO und Cl — an eine Verbindung an.*

Bisher wurde nur die Anlagerung an Äthylenlücken verwirklicht[2]), die zu den sog. „Nitrosochloriden" führt und für die Terpenchemie von Bedeutung wurde. Eine systematische Untersuchung über die Anlagerung von Nitrosylchlorid an Äthylenkohlenwasserstoffe begann Wl. Ipatjew.[3])

2. *Es reagiert das Chlor, so daß die Nitrosyl-Gruppe als Substituent in eine Verbindung eingeführt wird.*

Vereinigt sich das Chlor mit einem *Wasserstoff*atom einer organischen Verbindung, so entstehen aus sekund. Aminen Nitrosamine, durch Ersatz eines Kernwasserstoffs Nitrosoverbindungen, durch Einwirkung auf reaktionsfähige Methylen- oder Methylgruppen Isonitrosoverbindungen. Auf dieser Reaktionsweise beruht ein allgemeines Darstellungsverfahren von Isonitrosoketonen.[4])

Vereinigt sich das Chlor mit dem *Metall*atom einer metallorganischen Verbindung, z. B. Quecksilberdiphenyl, Phenylmagnesiumbromid, Zinkäthyl, so entstehen Nitrosoverbindungen. Aus den Silbersalzen organischer Säuren wurden die Nitrosylsäuren erhalten, entsprechend der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Silberbisulfat, die zu Nitrosylschwefelsäure, oder auf Silberfluorid, die zu Nitrosylfluorid führt.

---

[1]) Vorgetragen in der Chemischen Abteilung der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn am 23. VII. 1923; vgl. Z. Ang. **36**, 467 (1923).

[2]) Bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf *Benzaldaxin* wurden erhalten: *Benzalchlorid*, *Benzaldehyd*, *Stickstoff* und *Stickoxydul*, H. Franzen und F. Zimmermann, B. **40**, 2010 (1907).

[3]) J. **1899**, 820; C. **1899**, II, 176; J. pr. [2] **61**, 114 (1900). — J. **1901**, 596; C. **1901**, II, 1201.

[4]) L. Claisen, B. **20**, 252 (1887). Claisen u. O. Manasse, B. **22**, 526 (1889); A. **274**, 95 (1893).

Digitized by Google

3. *Es reagiert die Nitrosylgruppe, so daß Chlor als Substituent in eine Verbindung eingeführt wird.*

Für diese Reaktionsweise sind Beispiele bisher nicht bekannt geworden.[1])

Im folgenden werden wir uns mit einer Reaktion des Nitrosylchlorids beschäftigen, deren Gesamtverlauf darin besteht, daß in Methylketone $R.CO.CH_3$ sowohl NO wie Cl als Ersatz von Wasserstoffatomen eintreten. Diese Reaktionsweise, die zu *Chlorisonitrosoketonen* führt, sei als *„Nitrosochlorierung"* bezeichnet.

Läßt man nach Claisen[2]) *nascierendes* Nitrosylchlorid (aus Amylnitrit und Salzsäure) auf Methylketone einwirken, so entstehen *Isonitrosoketone.* Ganz anders verläuft die Reaktion, wenn *freies* Nitrosylchlorid zur Anwendung gelangt; in diesem Falle entstehen *Chlorisonitrosoketone.* Allerdings konnten Claisen und Manasse[3]) die Bildung eines Chlorisonitrosoketons in geringer Menge beobachten, wenn die Reaktion bei Gegenwart von überschüssiger konz. Salzsäure durchgeführt wurde. Nach ihrer Erklärung kommt dessen Entstehung nicht dem Nitrosylchlorid zu, sondern wird verursacht durch salpetrige Säure, welche den Chlorwasserstoff zu Chlor oxydiert, das seinerseits das gebildete Isonitrosoketon chloriert. Bei der von uns angewendeten Versuchsanordnung kann es sich jedoch nur um eine Reaktion des Nitrosylchlorids selbst handeln.

Die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Methylketone verläuft nach dem Schema:

$$\text{I. } R.CO.CH_3 + NOCl \longrightarrow R.CO.CH{:}NOH + HCl,$$

$$\text{II. } R.CO.CH{:}NOH + 2\,NOCl \longrightarrow R.CO.CCl{:}NOH + 2\,NO + HCl,$$

$$\text{III. } R.CO.CH_3 + 3\,NOCl \longrightarrow R.CO.CCl{:}NOH + 2\,NO + 2\,HCl.$$

---

[1]) In der Literatur sind mehrere Fälle einer *Chlorierung durch Nitrosylchlorid* beschrieben, deren Reaktionsverlauf teilweise ungeklärt, aber zweifellos ein anderer ist als der in Frage stehende: Äthylen-, Propylen-, Isobutylenchlorid aus den Olefinen, J. J. Sudborough, J. 1891, 654; C. 1891, II, 794; Tilden u. Sudborough, J. 1893, 644; C. 1893, I, 635. Chloranil aus Phenol (in Eisessig!), Tilden, J. 1874, 458; C. 1874, 598. p-Chloracetanilid aus Acetanilid (in Eisessig!), Tilden u. Millar, J. 1894, 1309; C. 1894, I, 1301.

[2]) L. Claisen, B. 20, 252 (1887). Claisen u. Manasse, B. 22, 526 (1889); A. 274, 95 (1893).

[3]) Claisen u. Manasse, A. 274, 96 (1893).

Digitized by Google

Die Reaktionsgleichung I läßt sich dadurch beweisen, daß es in einem Falle (Anisalaceton, vgl. S. 133) gelang, neben dem Chlorisonitrosoketon das Isonitrosoketon zu isolieren. In einem anderen Falle (p-Chloracetophenon, vgl. S. 129) blieb die Reaktion bei dem Isonitrosoketon stehen. Die Reaktionsfolge II wurde — nachdem festgestellt war, daß sich der nach I entstehende Chlorwasserstoff an der Reaktion nicht beteiligt[1]) — dadurch sichergestellt, daß Isonitrosoketone durch Nitrosylchlorid in Chlorisonitrosoketone verwandelt und dabei pro Mol gebildeten Chlorisonitrosoketons zwei Mole Stickoxyd entwickelt werden.[2])

Nitrosylchlorid setzt sich also mit Methylketonen zunächst gemäß der Reaktionsweise 2. um, indem das Chlor mit einem Wasserstoffatom austritt und die Nitrosylgruppe als Substituent eingeführt wird. Für die II. Phase stehen *zwei* Reaktionsmöglichkeiten zur Diskussion. Entweder reagiert das Nitrosylchlorid auch hier in derselben Weise, indem das Chloratom mit dem Wasserstoff der Oximidogruppe austritt; in diesem Falle würde als Zwischenstufe ein (mehr oder weniger beständiger) Salpetrigsäureester des Isonitrosoketons anzunehmen sein:

IIa. $R.CO.CH{:}NOH + NOCl \longrightarrow R.CO.CH{:}NO.NO + HCl,$
IIb. $R.CO.CH{:}NO.NO + NOCl \longrightarrow R.CO.CCl{:}NOH + 2NO,$

II. $R.CO.CH{:}NOH + 2NOCl \longrightarrow R.CO.CCl{:}NOH + 2NO + HCl.$

Die zweite Möglichkeit ist die, daß das Nitrosylchlorid gemäß der Reaktionsweise 3. reagiert, indem die Nitrosylgruppe mit einem Wasserstoffatom austritt. Das hierbei entstehende Nitroxyl HNO setzt sich sofort mit einem zweiten Molekül Nitrosylchlorid um[3]):

IIa. $R.CO.CH{:}NOH + NOCl \longrightarrow R.CO.CCl{:}NOH + HNO,$
IIb. $HNO + NOCl \longrightarrow HCl + 2NO,$

II. $R.CO.CH{:}NOH + 2NOCl \longrightarrow R.CO.CCl{:}NOH + 2NO + HCl.$

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Reaktionsmöglichkeiten ist vorläufig nicht möglich.[4]) Wir werden aber die Reaktion des Nitrosylchlorids mit Isonitrosoverbindungen weiter

[1]) Vgl. S. 134.
[2]) Vgl. S. 134 u. 135.
[3]) Dieser unbeständige Rest liefert entweder Stickoxydul und Wasser oder setzt sich unmittelbar mit den anwesenden Agenzien um; vgl. F. Raschig, „Schwefel- und Stickstoffstudien" (1924) S. 18, 83, 106.
[4]) Vorwegnehmend sei mitgeteilt, daß jedenfalls das Wasserstoffatom der Oximidogruppe abgespalten wird.

Digitized by Google

verfolgen und demnächst über die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Oxime berichten.

Aus der Körperklasse der *Chlorisonitrosoketone* sind bisher nur *zwei* Verbindungen bekannt geworden, *Chlorisonitrosoaceton* und *Chlorisonitrosoacetophenon.* Zu ihrer Darstellung führten *drei* verschiedene Methoden: Behandeln des Chlormethylketons mit konz. Salpetersäure[1]), Einwirkung von Salzsäure auf die entsprechende Nitrolsäure[2]) und Chlorierung der Isonitrosoketone.[3]) Während Chlorisonitroso-aceton nach allen drei Methoden erhalten wurde[4]), diente zur Darstellung von Chlorisonitroso-acetophenon nur die Chlorierung von Isonitroso-acetophenon.[5]) Von Derivaten wurden beschrieben das *Oxim*[6]) [7]), *Phenylhydrazon*[7]), *Semicarbazon*[7]), das *Anilid*[7]) und *Toluidid*[7]) des *Chlorisonitroso-acetons*; Derivate des *Chlorisonitroso-acetophenons* sind bisher nicht dargestellt worden.

Wir erhielten die Chlorisonitrosoverbindungen des *Acetons*,

---

[1]) L. Glutz, J. pr. [2] **1**, 142 (1870); Z. **1870**, 529; C. **1870**, 259; J. 1870, 619. G. A. Barbaglia, B. **6**, 320 (1873). L. Henry, Bull. Acad. Roy. Belg. **1903**, 397; Rec. **22**, 334 (1903); C. **1903**, II, 486; J. **1903**, 760. Die Formulierung von Henry als $CH_3.CO.CHCl.NO$ erscheint sehr unwahrscheinlich. Vgl. auch G. Ponzio, G. **37**, II, 40; C. **1907**, II, 890.

[2]) R. Behrend u. J. Schmitz, A. 277, 313 (1893). Behrend u. H. Tryller, A. 283, 224 (1894). G. Ponzio u. G. Charrier, G. **37**, II, 65; C. **1907**, II, 899. Siehe ferner T. Sandmeyer, B. **20**, 640 (1887).

[3]) Claisen u. Manasse, A. 274, 95 (1893). G. Ponzio u. G. Charrier, G. **37**, II, 65; C. **1907**, II, 899.

[4]) H. Brunner beobachtete die Bildung von *Chlorisonitrosoaceton* bei der Einwirkung von wenig Königswasser auf Aceton in der Kälte; mit überschüssigem Königswasser erhielt er *Di-isonitroso-chloraceton* HON=CH.CO.CCl=NOH, Ch. Z. **33**, 1060 (1909).

[5]) Vgl. jedoch die Bildung von Chlorisonitroso-acetophenon beim Behandeln von Acetophenon mit Amylnitrit und überschüssiger Salzsäure, Claisen u. Manasse, A. 274, 95 (1893). W. Steinkopf und B. Jürgens beobachteten die Bildung von Chlorisonitroso-acetophenon bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf α-Nitroacetophenon-ammoniak, J. pr. [2] 84, 712 (1911).

[6]) Sandmeyer, B. 20, 641 (1887). Behrend u. Schmitz, A. 277, 320 (1893).

[7]) Ponzio u. Charrier, C. 1907, II, 900.

Digitized by Google

Methyl-propylketons, *Methyl-isopropylketons*, *Pinakolins*, der *Lävulinsäure*, des *Lävulinsäure-äthylesters*, des *Acetophenons*, *Methyl-p-tolylketons*, des *Benzal-* und *Anisalacetons*. Aus p-Chloracetophenon konnte nur *Isonitroso-p-chloracetophenon* erhalten werden; aus Phenylaceton entstand *Isonitroso-phenylaceton* $C_6H_5.C(:NOH).CO.CH_3$.

Beschreibung der Versuche.

Das Nitrosylchlorid wurde aus Nitrosylschwefelsäure und Kochsalz dargestellt[1]), über Phosphorpentoxyd rektifiziert und in abschmelzbaren Vorratsgefäßen aufbewahrt.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Aceton.

Chlorisonitroso-aceton $CH_3.CO.CCl:NOH$.

Leitet man Nitrosylchlorid unmittelbar in Aceton oder dessen Lösung in Tetrachlorkohlenstoff oder Äther ein, so entsteht selbst bei tiefen Temperaturen Chlorisonitroso-aceton nur in Spuren, in der Hauptsache bilden sich gelbe, bei höherer Temperatur verschmierende Öle, die von Ammonchloridkrystallen durchsetzt sind.[2]) Trägt man Aceton in flüssiges Nitrosylchlorid ein, so bildet sich das Chlorisonitrosoketon unter äußerst stürmischer Reaktion; auch Acetondampf und gasförmiges Nitrosylchlorid reagieren miteinander unter Bildung von Chlorisonitroso-aceton.

Als Darstellungsmethode verwendet man eine Lösung von 2,2—2,5 Mol Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff oder Äther, in die man unter Kühlung 1 Mol Aceton einträgt.

In 200 g Tetrachlorkohlenstoff wurden unter Eiskühlung 12,5 g Nitrosylchlorid (2,2 Mol) eingeleitet, zu der Lösung 5,0 g Aceton (1 Mol) zugegeben, und das Reaktionsgemisch in Eiswasser gekühlt. Nach 10 Minuten schied sich, unter Entwicklung von Chlorwasserstoff, an der Peripherie der Flüssigkeitsoberfläche ein zähes, gelbes Öl ab. Nach 1 Stunde waren in dem Öl zahlreiche Gasblasen zu bemerken, und im Verlauf einer

[1]) Tilden, Soc. [2] **12**, 630; J. 1874, 214. Girard u. Pabst, Bl. [2] **30**, 531; J. 1878, 223; vgl. O. Ruff u. K. Stäuber, Z. a. Ch. **47**, 192 Anm. 2 (1905).

[2]) Chlorammonium entsteht als Reduktionsprodukt des Nitrosylchlorids, vgl. H. O. Jones u. J. K. Matthews, C. 1910, II, 1862; J. 1910, 595.

Digitized by Google

weiteren $^1/_2$ Stunde schieden sich darin Krystalle ab, deren Menge beständig zunahm. Nach 27 Stunden wurde die mit einem zähen Öl durchsetzte Krystallmasse abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Durch Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff wurden schneeweiße, zu federförmigen Büscheln vereinigte, Krystalle erhalten vom Schmelzp. 105—106°. Die Ausbeute betrug 4,3 g; aus dem Tetrachlorkohlenstoff wurden noch 0,4 g erhalten, Gesamtausbeute 45 Proc. d. Th.

Werden mit 1 Mol Aceton 3 Mole Nitrosylchlorid umgesetzt, so wird die Ausbeute an Reaktionsprodukt nicht vermehrt, sie sinkt dagegen beträchtlich — auf 16 Proc. d. Th. —, wenn nur 1 Mol Nitrosylchlorid zur Einwirkung kommt. Wird die Reaktion ohne Kühlung bei Zimmertemperatur angestellt, so setzt (bei den oben angegebenen Mengenverhältnissen) nach 10 Minuten unter Aufwallen eine stürmische Chlorwasserstoffentwicklung ein, und die Temperatur des Lösungsmittels steigt bis 50°; die Ausbeute an Reaktionsprodukt ist in diesem Falle geringer.

Der Körper schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Benzol scharf bei 105,5—106° (unk.) und gab mit einem nach Behrend und Tryller[1]) aus Acetylmethylnitrolsäure dargestellten Präparat vom Schmelzp. 105,5° keine Schmelzpunktsdepression.

0,1703 g Subst.: 17,0 ccm N (19°, 751 mm). — 0,1075 g Subst.: 0,1260 g AgCl.

$C_3H_4O_2NCl$ (121,50)	Ber. N 11,53	Cl 29,18
	Gef. „ 11,53	„ 29,00.

Zur Ergänzung der in der Literatur vorliegenden Angaben seien folgende Eigenschaften des Chlorisonitroso-acetons angeführt.

Chlorisonitroso-aceton besitzt keinen ausgesprochenen Geruch, aber einen scharfen, beißenden Geschmack; fein zerstäubt reizt es die Schleimhäute außerordentlich stark. Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Eisessig, Benzol, Chloroform; schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Die frisch bereitete wäßrige Lösung des *reinen* Körpers gibt entgegen der Angabe von L. Henry[2]) mit Ferrichlorid keine Farbreaktion; erst nach

[1]) R. Behrend u. H. Tryller, A. 283, 224 (1894); Verff. geben den Schmelzpunkt eines durch Ausfällen aus der wäßrigen Lösung mit rauchender Salzsäure gereinigten Präparates mit 106—107° an. In der Literatur finden sich sehr differierende Schmelzpunktsangaben: 104—105°, 106 bis 107°, 107°, 109°, 110°.

[2]) L. Henry, C. 1903, II, 486.

Digitized by Google

längerem Stehen wird die typische Hydroxamsäure-Reaktion erhalten. Temperaturerhöhung beschleunigt die Hydrolyse. Natronlauge löst das Chlorisonitroso-aceton mit gelber Farbe, die beim Ansäuern wieder verschwindet; die neutralisierte oder schwach saure Lösung gibt mit Ferrichlorid die Hydroxamsäure-Reaktion.

Oxim[1]) und Phenylhydrazon des Chlorisonitroso-acetons besitzen die in der Literatur angegebenen Eigenschaften; das *Anilino-isonitroso-aceton* wurde im Gegensatz zu der Angabe von Ponzio aus Tetrachlorkohlenstoff in farblosen Nadeln erhalten.

Benzoyl-chlorisonitroso-aceton $CH_3.CO.CCl{:}NO.CO.C_6H_5$.

1 g Chlorisonitroso-aceton wurde mit 2,3 g Benzoylchlorid (2 Mol[2]) 12 Stunden auf 100° erhitzt.[3]) Das Reaktionsgemisch färbte sich unter Salzsäureentwicklung dunkel und erstarrte nach dem Erkalten krystallin. Nach dem Abpressen auf Ton (1,5 g = 81 Proc. d. Th.) wurde aus Ligroin und danach aus Alkohol umkrystallisiert; weiße Nadeln vom Schmelzp. 113 bis 114°. Der Körper ist ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, Ligroin und Alkohol, während er sich in der Kälte in diesen Lösungsmitteln schwer löst.

0,1266 g Subst.: 6,7 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{10}H_8O_3NCl$ (225,53) Ber. N 6,21 Gef. N 6,18.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Methyl-propyl-keton.

Eine Lösung von 5 g Nitrosylchlorid (3 Mol) in 50 g Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 0° mit 2 g Methyl-propylketon versetzt, zunächst 4 Stunden in Eiswasser gekühlt und dann bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach 24 Stunden war die Lösung noch nicht entfärbt und gab — nach Versetzen mit Natronlauge und Ansäuern — keine Hydroxamsäure-Reaktion; nach 48 Stunden fiel die Hydroxamsäure-Reaktion positiv aus.

---

[1]) Schmelzp. 182,5° unter Zersetzung. Aus einem nicht ganz reinen Präparat (Schmelzp. 102—103°) wurde ein Oxim vom Schmelzp. 171° erhalten, wie er von Sandmeyer, B. 20, 641 (1887) angegeben wird. Auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol konnte der Schmelzpunkt nicht erhöht werden.

[2]) Es erwies sich als zweckmäßig, einen Überschuß an Benzoylchlorid anzuwenden; andernfalls wird das Reaktionsprodukt nicht rein erhalten.

[3]) Höher als auf 100° zu erhitzen, ist unvorteilhaft.

Digitized by Google

Nach 5tägigem Stehen war die Farbe des Nitrosylchlorids verschwunden. Nach dem Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum blieb ein gelbes, die Augen zu Tränen reizendes Öl zurück, das sich in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe löste und, nach dem Neutralisieren mit Schwefelsäure, die Hydroxamsäure-Reaktion sehr stark zeigte. Aus diesem Öl wurde das

Oxim des Chlorisonitroso-methyl-propyl-ketons,
$C_3H_7.C(:NOH).CCl:NOH$

isoliert.

0,8 g des öligen Reaktionsproduktes wurden mit einer konz. wäßrigen Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten schieden sich allmählich farblose Krystalle ab; nach 24 Stunden war das Öl vollkommen von Krystallen durchsetzt, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt wurden. Hierdurch wurden die Krystalle (0,2 g) vollkommen von einem beigemengten braunen Öl befreit. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Toluol wurden feine, schneeweiße Nädelchen erhalten, die bei 154° unter Zersetzung schmelzen.

0,1112 g Subst.: 16,4 ccm N (21°, 758 mm). — 3,570 mg Subst.: 3,113 mg AgCl.

$C_5H_9O_2N_2Cl$ (164,55)	Ber. N 17,03	Cl 21,55
	Gef. „ 17,08	„ 21,57.

Das Oxim ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol, Toluol und Ligroin.

Von Natronlauge wird das Oxim leicht mit gelber Farbe gelöst, die beim Neutralisieren verschwindet. Die neutralisierte oder schwach saure Lösung gibt die typische Hydroxamsäure-Reaktion.[1])

---

[1]) Aus diesem Versuch ist zu schließen, daß beim Methyl-propylketon die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe wieder hervortritt, während beim Methyl-äthylketon ausschließlich die Methylengruppe in Reaktion tritt; vgl. Claisen u. Manasse, B. 22, 528 (1889), dagegen G. Kalischer, B. 28, 1513 (1895), sowie Claisen, A. 278, 272 Anm. 30 (1893); B. 27, 1354 (1894). Über die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe vgl. ferner C. Harries u. P. Bromberger, B. 35, 3088 (1902). Immerhin ist nach unseren Versuchen die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe noch nicht vorherrschend.

Digitized by Google

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Methyl-isopropyl-keton.

Chlorisonitroso-methyl-isopropyl-keton $(CH_3)_2CH.CO.CCl{:}NOH$. Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 7 g Nitrosylchlorid (4,6 Mol) in 50 g Tetrachlorkohlenstoff wurden 2 g Methyl-isopropyl-keton zugegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch einige Stunden bei 0° gestanden hatte, wurde die Temperatur bei 20° gehalten. Nach 4 Tagen wurde der durch unverbrauchtes Nitrosylchlorid noch braun gefärbte Tetrachlorkohlenstoff von einem dicken, an den Gefäßwänden haftenden Öl abgegossen und im Vakuum abgedunstet. Als Rückstand hinterblieb eine weiße Krystallmasse, 0,4 g vom Schmelzp. 80 bis 85°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther wurde der Körper in weißen Nädelchen vom Schmelzp. 87° erhalten.

2,926 mg Subst.: 0,233 ccm N (23°, 758 mm). — 5,276 mg Subst.: 5,104 mg AgCl.

$C_5H_8O_2NCl$ (149,53)	Ber. N 9,37	Cl 23,71
	Gef. „ 9,16	„ 23,93.

Das Chlorisonitroso-methyl-isopropyl-keton ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol, schwer löslich in Ligroin und Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser. Heißes Wasser löst unter Hydrolyse, wie durch die Hydroxamsäure-Reaktion nachgewiesen werden kann. Von Natronlauge wird der Körper mit gelber Farbe aufgenommen; nach dem Ansäuern gibt die Lösung die Hydroxamsäure-Reaktion.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Pinakolin.

Chlorisonitroso-pinakolin $(CH_3)_3.C.CO.CCl{:}NOH$. Eine Lösung von 6,5 g Nitrosylchlorid (2,5 Mol) in 100 g Tetrachlorkohlenstoff wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit 4,0 g Pinakolin versetzt. Es trat sofort Trübung und nach 5 Minuten eine heftige Entwicklung von Chlorwasserstoff ein. Zur Mäßigung der Reaktion wurde mit Eiswasser gekühlt. Nach $1^1/_2$ Stunden war die ganze Lösung mit Krystallen durchsetzt. Das Reaktionsgemisch blieb 2 Tage stehen, bis die Farbe des Nitrosylchlorids verschwunden war. Das abgesaugte Reaktionsprodukt besaß nach dem Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff unmittelbar den Maximalschmelzp. 133—134°. Ausbeute: 4,6 g = 70 Proc. d. Th.; farblose, flache Nadeln.

Digitized by Google

Durch Einwirkung von 3 Mol Nitrosylchlorid auf 1 Mol Pinakolin wird die Ausbeute nicht verbessert, dagegen erreicht die Ausbeute nur 47 Proc., wenn 2 Mol Nitrosylchlorid angewandt werden.

0,1232 g Subst.: 9,0 ccm N (20°, 763 mm). — 0,1368 g Subst. 0,1202 g AgCl.

$C_6H_{10}O_2NCl$ (163,55) Ber. N 8,57 Cl 21,68.
Gef. „ 8,54 „ 21,74.

Chlorisonitroso-pinakolin ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol; schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Toluol, unlöslich in kaltem Wasser. Während sich die vorangehend besprochenen Chlorisonitrosoketone spielend leicht in Natronlauge lösen unter Bildung der entsprechenden Hydroximsäuren, zerfließt das Chlorisonitroso-pinakolin beim Behandeln mit Natronlauge zu einem farblosen, chlorfreien Öl, das einen zu Tränen reizenden Geruch besitzt. Bei sofortigem Ansäuern fällt die Hydroxamsäure-Reaktion negativ aus. Versucht man das stechend riechende Öl zu isolieren, so geht es schnell in ein bei gewöhnlichem Vakuum nicht destillierbares angenehm riechendes Öl über. Wird das durch Natronlauge gebildete Öl mit der Lauge erhitzt oder bleibt es längere Zeit mit ihr stehen, so geht es unter intensiver Gelbfärbung in Lösung; nach dem Ansäuern gibt Ferrichlorid die typische Hydroxamsäure-Reaktion, und durch Kupferacetat wird ein grünes Kupfersalz gefällt, aus dem mit Schwefelwasserstoff die Hydroxamsäure wieder in Freiheit gesetzt werden kann. Ähnlich wirkt kochendes Wasser auf das Chlorisonitrosoketon ein. Es ist daher anzunehmen, daß primär durch Abspaltung von Chlorwasserstoff ein *Nitriloxyd* gebildet wird[1]), das in eine polymere Form übergeht.[2])

Ein Oxim oder p-Nitrophenylhydrazon des Chlorisonitroso-pinakolins darzustellen gelang nicht.

Benzoyl-chlorisonitroso-pinakolin $(CH_3)_3.C.CO.CCl:NO.CO.C_6H_5$. Dargestellt durch Erhitzen von 1 g Chlorisonitroso-pinakolin mit 1 g Benzoylchlorid während 10 Stunden auf 110—120°. Reinweiße Krystalle (73 Proc. d. Th.) vom Schmelzp. 63—64° nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus einer Mischung von 3 Teilen Alkohol und 1 Teil Wasser.

Die Benzoylverbindung ist unlöslich in Wasser, in den üblichen organischen Lösungsmitteln dagegen sehr leicht löslich.

0,1536 g Subst.: 6,8 ccm N (16°, 751 mm).

$C_{13}H_{14}O_3NCl$ (267,58) Ber. N 5,24 Gef. N 5,17.

Anilino-isonitroso-pinakolin $(CH_3)_3.C.CO.C(:NOH).NH.C_6H_5$. Zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 0,8 g

[1]) A. Werner u. H. Buss, B. 27, 2200 (1894). — H. Wieland, B. 40, 1667 (1907).

[2]) Wir behalten uns die nähere Aufklärung dieser Verhältnisse sowie die Untersuchung der Nitriloxyde ausdrücklich vor.

Digitized by Google

Chlorisonitroso-pinakolin in wenig Äther wurde eine Auflösung von 0,9 g (2 Mol) Anilin in dem anderthalbfachen Volumen Äther unter Umschütteln zugegeben, und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach 24 Stunden wurde das Anilinchlorhydrat abgesaugt; die Ätherlösung hinterließ nach dem Abdunsten dicke, braun gefärbte Krystallkrusten, die auf Ton abgepreßt wurden; 1,0 g = 93 Proc. d. Th. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin und Petroläther wurde das Anilid rein erhalten in farblosen durchsichtigen Prismen vom Schmelzp. 103—104°.

Der Körper ist schwer löslich in Ligroin, Benzin und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol.

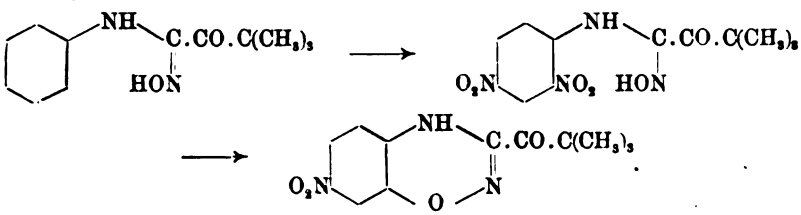
0,1067, 0,1302 g Subst.: 11,6 (14°, 751 mm), 14,2 (17°, 750 mm) ccm N.

$C_{12}H_{16}O_2N_2$ (220,15) Ber. N 12,73 Gef. N 12,78, 12,67.

In Natronlauge ist das Anilid unlöslich; bei längerer Einwirkung erfolgt Zersetzung.

Umwandlung von Anilino-isonitroso-pinakolin in Nitrotrimethylacetyl-benzazoxazin.

Semper und Lichtenstadt[1]) erhielten durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilino-isonitroso-essigester 7-Nitro-2,4-Δ^2-benzazoxazin-3-carbonsäure-äthylester. Analog dieser Reaktion wurde aus Anilino-isonitroso-pinakolin 7-Nitro-3-trimethylacetyl-2,4-Δ^2-benzazoxazin erhalten:



0,95 g Anilid wurden in 9 ccm Äther mit 4 ccm verdünnter Schwefelsäure (= 0,84 g H_2SO_4) unterschichtet und tropfenweise mit einer Lösung von 0,59 g Natriumnitrit (2 Mol) in 1 ccm Wasser unter Kühlen und Umschütteln versetzt. Bei jedem Tropfen siedete der Äther momentan auf und färbte sich allmählich orangegelb; zugleich trat starker Isonitrilgeruch auf. Nach beendetem Eintragen der Nitritlösung blieb eine

[1]) A. 400, 302 (1913).

Digitized by Google

sehr schwache Gasentwicklung bestehen. Nach 2tägigem Stehen wurde die Ätherschicht abgetrennt, aus der nach dem Abdunsten orangegelbe Nadeln erhalten wurden, die mit einer braunen Schmiere vermengt waren. Durch Behandeln mit wenig kaltem Alkohol läßt sich die schmierige Beimengung entfernen. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin erschien der Körper in langen, orangegelben Nadeln, die bei 154—155° unter Zersetzung schmelzen.

7,001 mg Subst.: 0,974 ccm N (25°, 764 mm).

$C_{12}H_{13}O_4N_3$ (263,13) Ber. N 15,98 Gef. N 16,02.

p-Toluidino-isonitroso-pinakolin.[1])

Eine abgekühlte Lösung von 3 g Chlorisonitroso-pinakolin in wenig Äther wurde unter Umschütteln mit einer ätherischen Lösung von 4 g p-Toluidin versetzt und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach 24 Stunden wurde die Lösung von dem ausgeschiedenen Toluidinchlorhydrat getrennt, und nach dem Abdunsten des Äthers das Toluidid in hellgelben Krystallkrusten erhalten. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin und Benzin fast farblose Nadeln, die bei 123—124° unter Zersetzung schmelzen.

Das Toluidid ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, schwer in Ligroin und Benzin, fast unlöslic hin Petroläther.

0,1834 g Subst.: 18,6 ccm N (13°, 765 mm).

$C_{13}H_{18}O_2N_2$ (234,16) Ber. N 11,96 Gef. N 12,18.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Lävulinsäure; Chlorisonitroso-lävulinsäure $HOOC.CH_2.CH_2.CO.CCl:NOH$.

Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 4 g Nitrosylchlorid (3,5 Mol) in 50 g Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 2 g frisch destillierter Lävulinsäure, in wenig Äther gelöst, versetzt, und die Mischung 4 Stunden mit Eiswasser und weiterhin mit Wasser von 15° gekühlt. Es bildete sich auf der Oberfläche des Tetrachlorkohlenstoffs ein klares, dunkelgelbes Öl, das in 2n-Natronlauge mit gelber Farbe löslich war und nach der Neutralisation die Hydroxamsäurereaktion zeigte. Wurde der Tetrachlorkohlenstoff mit Natronlauge durchgeschüttelt, so färbte sich diese ebenfalls gelb und enthielt eine Hydroxamsäure. Daher wurde nach 3 Tagen der Tetrachlorkohlenstoff von dem Öl abgegossen und im Vakuum abgedunstet. Es hinterblieb ein

[1]) Dargestellt von Fritz Jansen.

Digitized by Google

dickes, gelbes Öl, aus dem bei ständigem Evakuieren (oft erst nach Tagen) die Chlorisonitroso-lävulinsäure auskrystallisiert. Ausbeute 0,15 g, Schmelzp. 143—144°.

Zur weiteren Reinigung wurde der Körper in Äther gelöst und mit Ligroin ausgefällt: feine, farblose Nädelchen, die bei 145—146° schmelzen.

Aus dem öligen Reaktionsprodukt konnten neben Chlorammonium nur Spuren von Chlorisonitroso-lävulinsäure isoliert werden.

0,0842 g Subst.: 5,6 ccm N (13°, 755 mm).

$C_5H_6O_4NCl$ (179,52) Ber. N 7,80 Gef. N 7,89.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Essigester; unlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Benzol und Toluol. In Natronlauge löst er sich mit gelber Farbe; die Lösung enthält die Hydroxamsäure.

Chlorisonitroso-lävulinsäure-äthylester.

Darstellung analog der von Chlorisonitroso-lävulinsäure. Es bildete sich allmählich ein dickflüssiges Öl, aus dem sich im Laufe einer Woche ein fester Körper in farblosen, gezähnten Täfelchen abschied. Durch Abpressen auf Ton wurde das feste Reaktionsprodukt von der öligen Beimengung befreit. Aus Äther mit Ligroin ausgefällt, Schmelzpunkt unscharf bei 145° unter Zersetzung.

5,275 mg Subst.: 0,316 ccm N (20°, 751 mm). — 6,391 mg Subst.: 4,450 mg AgCl.

$C_7H_{10}O_4NCl$ (207,55) Ber. N 6,75 Cl 17,09
Gef. „ 6,89 „ 17,22.

Der Chlorisonitroso-lävulinsäure-äthylester zeigt dieselben Reaktionen wie die freie Säure. Er ist löslich in Wasser, Äther und Alkohol, fast unlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Ligroin.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Acetophenon. Chlorisonitroso-acetophenon $C_6H_5.CO.CCl:NOH$.

Acetophenon reagiert unter den bei den aliphatischen Ketonen angewandten Versuchsbedingungen nicht mit Nitrosylchlorid, während sich das als Zwischenprodukt zu erwartende Isonitroso-acetophenon mit Nitrosylchlorid in glatter Reaktion zu Chlorisonitroso-acetophenon umsetzt (vgl. S. 134).[1]) Auch

[1]) Dieses Verhalten kann nicht überraschen, da nach Claisen [B. 22, 526 (1889)] Isonitrosoacetophenon durch nascierendes Nitrosylchlorid nicht mit erheblicher Ausbeute erhalten werden kann, sondern durch Kondensation von Acetophenon mit Amylnitrit bei Gegenwart von Natriumalkoholat darzustellen ist.

Digitized by Google

in siedendem Tetrachlorkohlenstoff erfolgt keine nennenswerte Reaktion, erst bei Temperaturen über 140° reagiert Acetophenon mit Nitrosylchlorid; bei diesen Versuchen wurde in hochsiedenden Lösungsmitteln gearbeitet, als Reaktionsprodukte wurden Benzoesäure und Chlorammonium nachgewiesen. Das Acetophenon wird also oxydiert, und das Nitrosylchlorid reduziert. Wurde Acetophenon mit der *Zinntetrachloridverbindung des Nitrosylchlorids* $SnCl_4$, $2NOCl$ mehrere Stunden in siedendem Tetrachlorkohlenstoff erhitzt, so entstand Isonitroso-acetophenon. Dennoch gelang es, die Umsetzung zu Chlorisonitroso-acetophenon zu erzwingen, indem die Dämpfe des Acetophenons mit gasförmigem Nitrosylchlorid in Reaktion gebracht wurden.

Als Reaktionsgefäß diente ein kleiner Rundkolben, der oben einen von einer Kältemischung umgebenen Rückflußkühler trug und seitlich in der Mitte je einen Tubus besaß, durch den einerseits Nitrosylchlorid eingeleitet, auf der anderen Seite aus einem retortenähnlichen Kölbchen, dessen Hals mittels einer kupfernen Heizspirale vorerhitzt wurde, Acetophenondampf zugeführt werden konnte. Sobald die ersten Tropfen von Nitrosylchlorid aus dem Kühler in das Reaktionsgefäß zurückgefallen sind, wird ein kräftiger Strom von Acetophenondampf eingeleitet. Es bilden sich sofort dichte Nebel, und an den Kolbenwandungen kondensiert sich eine ölige Flüssigkeit, die unter Aufblähen und starker Wärmeentwicklung plötzlich fest wird, während durch den Kühler Ströme von Chlorwasserstoff entweichen.

Das Acetophenon muß in kleinen Portionen überdestilliert werden, da andernfalls das Reaktionsprodukt verschmiert; erst wenn dieses fest geworden ist, wird ein zweiter Teil des Ketons verdampft usw. Die Temperatur am Boden des Reaktionsgefäßes soll etwa 50° betragen und darf keinesfalls über 100° steigen. Die Zufuhr von Nitrosylchlorid muß so geregelt werden, daß während der gesamten Operation beständig Tropfen von Nitrosylchlorid aus dem Kühler in das Reaktionsgefäß fallen. Ist alles Acetophenon in kleinen Portionen überdestilliert, so wird das Reaktionsprodukt noch einige Stunden in dem Apparat mit Nitrosylchloridgas in Berührung gelassen und dann auf Ton abgepreßt, wodurch es von einer anhaftenden braunen Schmiere befreit wird. Auf diese Weise

Digitized by Google

wurde ein fast weißer Körper erhalten, der unscharf bei 122° schmolz. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Chloroform stieg der Schmelzpunkt auf 132—133°.[1])

Aus 4 g Acetophenon wurden bestenfalls 1,5 g reines Chlorisonitroso-acetophenon erhalten (24,5 Proc. d. Th.).

0,1351 g Subst.: 8,75 ccm N (21°, 766 mm). — 0,1070 g Subst.: 0,0846 g AgCl.

$C_8H_6O_2NCl$ (183,52)	Ber. N 7,63	Cl 19,32
	Gef. „ 7,58	„ 19,56.

Chlorisonitroso-acetophenon ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin, unlöslich in Wasser. Aus Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert es in farblosen Nadeln.

Chlorisonitroso-acetophenon wird, wie das Chlorisonitroso-pinakolin, durch kalte Natronlauge nicht unmittelbar in die Hydroxamsäure verwandelt, sondern unter Herausnahme von Chlorwasserstoff in ein Öl, in dem man wahrscheinlich ein Nitriloxyd zu erblicken hat. Wird mit Natronlauge kurze Zeit zum Sieden erhitzt, so färbt sich die Lauge gelb; nach dem Ansäuern gibt Ferrichlorid die typische Hydroxamsäurereaktion. Durch längeres Kochen mit Natronlauge entsteht Benzoesäure.

In konz. Schwefelsäure löst sich Chlorisonitroso-acetophenon mit gelber Farbe; beim Erhitzen spaltet sich unter Entfärbung Chlorwasserstoff ab.

Wird der Körper über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so wird ebenfalls Chlorwasserstoff abgespalten.

Chlorisonitroso-acetophenonoxim (Chlorphenyl-glyoxim) $C_6H_5.C(:NOH).CCl:NOH$.

Zu einer Lösung von 0,9 g reinem Chlorisonitroso-acetophenon in 4 ccm Alkohol wurden eine konz. wäßrige Lösung von 0,7 g Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol) und tropfenweise soviel Alkohol zugegeben, bis die Lösung vollkommen klar war. Nach 4 Tagen begannen Nädelchen auszukrystallisieren; nach 14 Tagen wurde das Oxim abgesaugt. Die Mutterlauge gab die Hydroximsäurereaktion. Das Oxim schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 193—194° unter Zersetzung.

0,1044 g Subst.: 12,8 ccm N (18°, 747 ccm).

$C_8H_7O_2N_2Cl$ (198,54)	Ber. N 14,11	Gef. N 14,14.

[1]) Übereinstimmend mit den Angaben von Claisen u. Manasse, A. **274**, 96 (1893) = 131—132°; Ponzio u. Charrier, C. 1907, II, 899 = 132°.

Digitized by Google

Das Oxim ist unlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin, schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther. In Natronlauge löst es sich unter Gelbfärbung; nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure gibt die Lösung die Hydroxamsäurereaktion und mit Silbernitrat eine Fällung von Chlorsilber.

Die alkoholische Lösung des Oxims gibt nach dem Verdünnen mit kaltem Wasser mit Ferrichlorid keine Farbreaktion. Wird das Oxim längere Zeit mit Wasser gekocht, so geht es in Lösung; die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat eine Fällung von Chlorsilber und mit Ferrichlorid die Hydroxamsäurereaktion.

Anilino-isonitroso-acetophenon $C_6H_5.CO.C(:NOH).NH.C_6H_5$.

Eine Lösung von 0,9 g Chlorisonitroso-acetophenon in 15 ccm Äther wurde mit einer Lösung von 0,9 g (2 Mol) Anilin in dem doppelten Volumen Äther versetzt. Nach 4 Tagen wurde von dem Anilinchlorhydrat abfiltriert, und durch Abdunsten das Anilid in gelben Krystallkrusten erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Toluol wurde das Anilid in Form feiner Blättchen erhalten, die bei 147° schmelzen.

Aus dem abgetrennten Anilinchlorhydrat konnten durch Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser noch beträchtliche Mengen des Anilids gewonnen werden. Gesamtausbeute 72 Proc. d. Th.

2,738 mg Subst.: 0,275 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ (240,12) Ber. N 11,67 Gef. N 11,53.

Das Anilid ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, schwer löslich in Ligroin und Toluol, unlöslich in Wasser.

Benzoyl-chlorisonitroso-acetophenon
$C_6H_5.CO.CCl:NO.CO.C_6H_5$.

0,7 g Chlorisonitroso-acetophenon wurden mit 1 g Benzoylchlorid 8 Stunden auf siedendem Wasserbad erhitzt. Durch Umkrystallisieren aus 75-proc. Alkohol wurden lange, seidenglänzende Nadeln erhalten (0,7 g) vom Schmelzp. 91° nach vorangehendem Erweichen. Der Körper ist leicht löslich in Benzol und Toluol, ziemlich leicht löslich in Ligroin und Alkohol, unlöslich in Wasser.

4,295 mg Subst.: 0,189 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{15}H_{10}O_3NCl$ (287,55) Ber. N 4,87 Gef. N 5,08.

Chlorisonitroso-methyl-p-tolyl-keton $H_3C.C_6H_4.CO.CCl:NOH$.

Darstellung wie bei Chlorisonitroso-acetophenon. Nach dem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff feine weiße Nadeln (32 Proc. d. Th.)

Digitized by Google

vom Schmelzp. 128—129°, der durch weiteres Umkrystallisieren aus Ligroin und Chloroform (derbe, farblose Nadeln) nicht höher stieg.

0,1641 g Subst.: 9,9 ccm N (17°, 754 mm). — 0,0975 g Subst.: 0,0696 g AgCl.

$C_9H_8O_2NCl$ (197,53)	Ber. N 7,09	Cl 17,95
	Gef. „ 7,05	„ 17,66.

Chlorisonitroso-methyl-p-tolyl-keton ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer löslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in kaltem Wasser. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Das Verhalten gegen Natronlauge entspricht dem des Chlorisonitrosoacetophenons.

Alkalispaltung führt zu p-Toluylsäure. 0,15 g wurden mit 5 ccm 2n-Natronlauge solange gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten war. Beim Ansäuern mit 2n-Schwefelsäure fiel aus der heißen Lösung unter Entweichen von Cyanwasserstoff ein voluminöser weißer Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser mit p-Toluylsäure keine Schmelzpunktsdepression ergab.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf p-Chloracetophenon.

Durch Umsetzung von dampfförmigem p-Chloracetophenon mit Nitrosylchlorid wurde ein weißes, krystallines Reaktionsprodukt erhalten, das unscharf bei 170° schmolz. Dieses Produkt löste sich in heißer Natronlauge mit gelber Farbe; nach kurzem Kochen der Lösung wurde durch Ansäuern ein weißer Niederschlag gefällt; das Filtrat gab keine Hydroxamsäurereaktion. Das Reaktionsprodukt konnte also kein Chlor-isonitrosoketon enthalten. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt in der Kälte mit konz. Sodalösung verrieben, wodurch beträchtliche Mengen von *p-Chlorbenzoesäure* in Lösung gingen, die — durch Ansäuern ausgefällt — durch Sublimation rein erhalten wurde. Aus dem in Sodalösung unlöslichen Rückstand wurden durch Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff feine verfilzte Nädelchen vom Schmelzp. 127° erhalten, die sich in Natronlauge mit gelber Farbe lösten. Nach der Analyse erwiesen sie sich als *Isonitroso-p-chloracetophenon.*

0,1310 g Subst.: 8,6 ccm N (18°, 761 mm).

$C_8H_6O_2NCl$ (183,52)	Ber. N 7,63	Gef. N 7,71.

Wurde Isonitroso-p-chloracetophenon in eine Lösung von Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff eingetragen, so erfolgte keinerlei Reaktion; nach mehrtägigem Stehen wurde das Ausgangsmaterial größtenteils unverändert zurückgewonnen.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Phenyl-aceton.

Es wurde Phenyl-acetondampf mit Nitrosylchloridgas zur Reaktion gebracht, jedoch das Keton in *einer* Operation in das mit Eiswasser gekühlte Reaktionsgefäß hineindestilliert. Es trat eine heftige Reaktion ein; unter Aufsieden wandelte sich das Kondensat in einen krystallinen Körper

Digitized by Google

um, der sofort der weiteren Einwirkung des Nitrosylchlorids entzogen wurde. Nach dem Abpressen auf Ton schmolz das Reaktionsprodukt unscharf bei etwa 156°; durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff und Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 160°. Durch Aufkochen der methylalkoholischen Lösung mit Tierkohle und darauffolgendes Umkrystallisieren aus Benzol wurde der Körper in Form klarer farbloser Nädelchen erhalten, die bei 164—165° schmolzen. Er enthielt kein Chlor und löste sich in Natronlauge mit gelber Farbe; es konnte sich also nur um *α-Isonitrosophenyl-aceton*[1] $C_6H_5.C:(NOH).CO.CH_3$ handeln.

0,1196 g Subst.: 8,7 ccm N (18°, 760 mm).

$C_9H_9O_2N$ (163,08) Ber. N 8,59 Gef. N 8,53.

Durch mehrtägiges Stehenlassen einer alkoholischen Lösung des Ketons mit einer konz. wäßrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und der berechneten Menge Soda bei Raumtemperatur wurde das *Methyl-phenyl-glyoxim* $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).CH_3$ erhalten, das nach viermaligem Umkrystallisieren aus Alkohol (feine Nädelchen) den Schmelzp. 237—238° besaß.[2])

Chlorisonitroso-benzalaceton $C_6H_5.CH:CH.CO.CCl:NOH$.

Zu einer Lösung von 7,0 g Nitrosylchlorid (2,2 Mol) in 50 g Tetrachlorkohlenstoff[3]), die auf −12° abgekühlt war, wurde eine konz. Lösung von 7,0 g Benzalaceton in Tetrachlorkohlenstoff zugegeben und mehrmals umgeschüttelt. Nach 5 Minuten entstand ein flockiger Niederschlag, und nach 30 Minuten bildete der Kolbeninhalt einen orangegelben Krystallbrei. Das Reaktionsgemisch blieb über Nacht in Kältemischung stehen[4]); darauf wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und auf Ton getrocknet, Rohausbeute = 6,2 g, schwach orange gefärbt. Je 2 g des Rohproduktes wurden in 130 ccm siedendem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, und von einer geringen Menge eines orangeroten Nebenproduktes abfiltriert. Das Rohprodukt wurde stets in das siedende Lösungsmittel eingetragen und höchstens 5 Minuten erhitzt, da

[1]) A. Kolb, A. **291**, 280 (1896); W. Borsche, B. **40**, 739 (1907).

[2]) E. Gudeman, B. **22**, 562 (1889), Schmelzp. 231—233°; Herm. Müller und H. v. Pechmann, B. **22**, 2129 (1889), Schmelzp. 235—236°; A. Kolb, A. **291**, 293 (1896), Schmelzp. 239—240°; W. Borsche, B. **40**, 740 (1907), Schmelzp. 231—233°.

[3]) Mit nascierendem Nitrosylchlorid entsteht Isonitrosobenzalaceton, Claisen und Manasse, B. **22**, 529 (1889).

[4]) Unterläßt man die Kühlung, so entsteht lediglich eine dunkelbraune, harzige Masse.

Digitized by Google

sonst das Chlorisonitroso-benzalaceton infolge von Zersetzungsvorgängen unrein auskrystallisiert. Insgesamt wurden 2,1 g = 21 Proc. d. Th. Chlorisonitroso-benzalaceton erhalten vom Schmelzp. 119—120°. Aus Chloroform umkrystallisiert ergaben sich fast farblose Nadeln vom Schmelzp. 121—122°, wenn von 105° an beobachtet wurde, und die Erhitzungsdauer 3 Minuten betrug. Zwischen 110 und 115° färbt sich der Körper schwarz, nach dem Durchschmelzen tritt vollkommene Zersetzung ein.

0,1210 g Subst.: 7,1 ccm N (21°, 750 mm). — 0,1130 g Subst.: 0,0768 g AgCl.

$C_{10}H_8O_2NCl$ (209,53)	Ber. N 6,69	Cl 16,92
	Gef. „ 6,72	„ 16,81.

Chlorisonitroso-benzalaceton ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, etwas leichter in Chloroform (1 : 40 bei 18°, 1 : 12 in siedendem Chloroform), leicht löslich in Alkohol und Äther.

Natronlauge löst den Körper unter Zersetzung mit gelber Farbe; die angesäuerte Lösung gibt mit Ferrichlorid keine Farbreaktion. Wird eine alkoholische Lösung des Chlorisonitrosoketons mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge versetzt, so färbt sich die Lösung braun; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein stechend riechendes Öl ab, die angesäuerte Lösung gibt keine Hydroxamsäurereaktion. Auch nach mehrtägigem Stehen der alkalischen Lösung ist eine Hydroxamsäure nicht nachweisbar. Wird jedoch eine alkoholische Lösung des Chlorisonitroso-benzalacetons mit *wenig* alkoholischem Kali versetzt (nicht bis zur alkalischen Reaktion), so fällt nach dem Ansäuern die Hydroxamsäurereaktion positiv aus. Offenbar wird die Hydroxamsäure durch überschüssiges Alkali zerstört.

Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Mit Zinntetrachlorid entsteht in Benzollösung eine dunkelrote Molekülverbindung.

Brom wird in Chloroformlösung angelagert; sodaalkalische Permanganatlösung wird bereits in der Kälte entfärbt.

Alkalispaltung führt zu Zimtsäure, wodurch die Konstitution der Verbindung erwiesen wird. 0,15 g wurden mit 5 ccm 2 n-Natronlauge am Rückflußkühler 2 Stunden erhitzt; beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fiel unter Entweichen von Cyanwasserstoff ein weißer Niederschlag aus, 0,10 g = 94 Proc. d. Th. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Ligroin und Mischschmelzpunkt mit Zimtsäure 132°.

Chlorisonitroso-benzalaceton-dibromid

$C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.CCl:NOH.$

0,5 g Chlorisonitroso-benzalaceton, in 25 ccm Chloroform gelöst, wurden in der Kälte mit 0,38 g Brom (2 Mol) in 3 ccm Chloroform versetzt. Innerhalb 2 Stunden wurde im zerstreuten Tageslicht die Bromlösung vollkommen entfärbt. Nach Ab-

Digitized by Google

dunsten des Chloroforms blieb ein krystalliner, stellenweise schwach gelb gefärbter Körper zurück; auf Ton abgepreßt 0,85 g = 96 Proc. d. Th. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff wurden fast farblose Blättchen erhalten, die nach vorangehender Schwärzung bei 140°, bei 156 bis 157° unter Zersetzung schmelzen.

0,1287 g Subst.: 4,2 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{10}H_8O_2NClBr_2$ (369,37) Ber. N 3,79 Gef. N 3,76.

Das Dibromid ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff (etwa 1 : 28).

Natronlauge löst das Dibromid mit gelber Farbe unter Zersetzung; nach dem Ansäuern entsteht mit Ferrichlorid keine Farbreaktion.

Anilino-isonitroso-benzalaceton $C_6H_5.CH:CH.CO.C(:NOH).NH.C_6H_5$.

0,45 g Chlorisonitroso-benzalaceton wurden in 5 ccm Äther gelöst und mit 0,4 g Anilin (2 Mol) versetzt. Nach dreitägigem Stehen wurde die entstandene Krystallmasse, die sich aus gelben Nädelchen und farblosen Prismen zusammensetzte, abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Zur Trennung von dem gebildeten Anilinchlorhydrat wurde in wenig heißem Alkohol gelöst, und durch Zugabe von Wasser das Anilid ausgefällt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 0,22 g reines Anilid erhalten in Form gelber Blättchen, die nach vorangehender Bräunung bei 176—177° schmelzen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt nicht höher. Durch Abdunsten der ätherischen Mutterlauge konnten noch 0,1 g reines Anilid erhalten werden, so daß die Gesamtausbeute 56 Proc. d. Th. beträgt.

0,0900 g Subst.: 8,1 ccm N (14°, 761 mm).

$C_{16}H_{14}O_2N_2$ (266,13) Ber. N 10,53 Gef. N 10,72.

Das Anilid ist unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht löslich in Äther und Chloroform.

Natronlauge löst das Anilid nicht, jedoch tritt — wie beim Anilid des Chlorisonitroso-pinakolins — allmählich Zersetzung ein.

Chlorisonitroso-p-anisalaceton $H_3CO.C_6H_4.CH:CH.CO.CCl:NOH$.

Eine konz. ätherische Lösung von 1 g p-Anisalaceton wurde mit einer auf −15° abgekühlten Lösung von 1,5 g Nitrosylchlorid (4 Mol) in 15 g absolutem Äther vereinigt. Das Reaktionsgemisch blieb in Kältemischung stehen. Es begann sich bald

Digitized by Google

ein gelber krystalliner Niederschlag (*A*) abzuscheiden, der nach 16 Stunden abfiltriert wurde. Das Filtrat hinterließ nach dem Abdunsten im Vakuum einen harzigen, ockergelben Rückstand. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Chloroform wurden daraus farblose Nädelchen erhalten, die bei 143—144° (unter Zersetzung) schmelzen.

4,413 mg Subst.: 0,230 ccm N (23°, 751 mm). — 3,721 mg Subst.: 2,234 mg AgCl.

$C_{11}H_{10}O_3NCl$ (239,55) Ber. N 5,85 Cl 14,80
Gef. „ 5,94 „ 14,85.

Chlorisonitroso-anisalaceton ist schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, leicht löslich in Äther. Gegenüber Brom, Permanganat und Alkalilauge verhält sich die Verbindung wie Chlorisonitroso-benzalaceton.

Eine ziemlich konzentrierte alkoholische Lösung wurde in der Kälte allmählich mit verdünnter Natronlauge bis zur bleibenden Alkalität versetzt. Nach 3 stündigem Stehen wurden durch Ansäuern mit Essigsäure farblose Nädelchen erhalten, die — aus Wasser umkrystallisiert — bei 170 bis 171° schmolzen und mit p-Methoxyzimtsäure keine Schmelzpunktsdepression gaben.

Der in Äther unlösliche Niederschlag *A* (s. oben) wurde, aus Chloroform umkrystallisiert, in feinen gelben Nädelchen erhalten, die bei 173° schmelzen. Der Körper löst sich in Natronlauge ohne Zersetzung mit intensiv gelber Farbe. Nach der Analyse erwies er sich als *Isonitroso-anisalaceton.*

4,692 mg Subst.: 0,291 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{11}H_{11}O_3N$ (205,09) Ber. N 6,83 Gef. N 7,06.

Aufklärung der Reaktionsweise von Nitrosylchlorid mit Methylketonen.

1. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Isonitroso-aceton und Isonitroso-acetophenon.

In eine auf 0° abgekühlte Lösung von 2 g Nitrosylchlorid in 40 g Tetrachlorkohlenstoff wurde 1 g *Isonitroso-aceton* eingetragen. Dieses ging unter heftiger Gasentwicklung und Entfärbung der Flüssigkeit in Lösung. Nach wenigen Minuten hatten sich farblose Krystalle abgeschieden. Aus Toluol und Chloroform umkrystallisiert, schmolz der Körper bei 105 bis 106° und gab mit Chlorisonitroso-aceton keine Schmelzpunktsdepression.

Digitized by Google

Zu einer Lösung von 4 g Nitrosylchlorid in 40 g Tetrachlorkohlenstoff wurden unter Kühlung mit Eiswasser 3,5 g *Isonitroso-acetophenon* zugegeben. Während dieses unter Gasentwicklung in Lösung ging, schied sich gleichzeitig ein neuer Körper in flachen Nadeln ab, 2,2 g = 51 Proc. d. Th. Nach dem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform erwies sich das Reaktionsprodukt nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als Chlorisonitroso-acetophenon.

Quantitativer Ausbeuteversuch: 0,3008 g *Isonitroso-aceton* wurden bei gewöhnlicher Temperatur in eine Lösung von 1 g Nitrosylchlorid in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff eingetragen. Nach beendeter Gasentwicklung wurde zum Sieden erhitzt, bis sich das entstandene Chlorisonitroso-aceton vollkommen gelöst hatte, und darauf in Kältemischung abgekühlt. Hierdurch wurde erreicht, daß das Chlorisonitroso-aceton frei von öligen Beimengungen zur Abscheidung kam. Nach 1 Stunde wurde das in schneeweißen Nädelchen auskrystallisierte Chlorisonitroso-aceton in einem gewogenen Goochtiegel abgesaugt und mit einigen Kubikzentimetern stark gekühlten Tetrachlorkohlenstoffs gewaschen. Das so erhaltene Reaktionsprodukt besaß unmittelbar den Schmelzp. 105—106°; die Ausbeute betrug 0,2278 g oder 54,3 Proc. d. Th.

2. Sukzessive Einwirkung von Chlorwasserstoff und Nitrosylchlorid auf Isonitroso-aceton.

1 g Isonitroso-aceton wurde in 30 g Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und unter Eiskühlung Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach Sättigung des Lösungsmittels mit Chlorwasserstoff war das Isonitroso-aceton noch unverändert. Als nunmehr die Eiskühlung entfernt wurde, verwandelte sich alles Isonitroso-aceton in ein gelbes Öl. Darauf wurde eine Lösung von 2 g Nitrosylchlorid in 20 g Tetrachlorkohlenstoff zugegeben. Es trat keine sichtbare Reaktion ein; nach eintägigem Stehen war die Nitrosylchloridlösung nicht entfärbt. Das Öl verharzte mit der Zeit, eine Bildung von Chlorisonitroso-aceton war nicht nachweisbar.

3. Die bei der Reaktion frei werdenden Gase.

In dem bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Isonitroso-aceton und Isonitroso-acetophenon entbundenen Gasgemisch war ohne weiteres *Chlorwasserstoff* erkennbar; daneben wurde *Stickoxyd* festgestellt, Stickoxydul war nicht nachweisbar. Um die Menge des entwickelten Stickoxyds quantitativ zu bestimmen, wurden die von etwa 0,1 g *Isonitroso-aceton* bei Zugabe von 0,3 g Nitrosylchlorid in 10 g Tetrachlorkohlenstoff entwickelten Gase nach Verdrängung der Luft durch Kohlendioxyd über 50-proc. Kalilauge aufgefangen.

Digitized by Google

I. 0,1155 g gaben 47,7 ccm Gas (0°, 760 mm); davon wurden 36,2 ccm durch Ferrosulfat absorbiert, die restlichen 11,5 ccm erwiesen sich als Stickstoff.

II. 0,1101 g gaben 38,8 ccm Gas (0°, 760 mm); davon wurden 30,9 ccm durch Ferrosulfat absorbiert, es verblieben 7,9 ccm Stickstoff.

Wenn man annimmt, daß bei dem Umsatz *zwei* Moleküle Stickoxyd frei werden, so berechnet sich für I. = 59,6 Proc., für II. = 53,4 Proc. der theoretischen Menge Stickoxyd. Diese Werte stehen in genügender Übereinstimmung mit der Ausbeute an Chlorisonitroso-aceton (54,3 Proc.). Damit ist die Reaktionsgleichung

II. $R.CO.CH:NOH + 2NOCl \longrightarrow R.CO.CCl:NOH + HCl + 2NO$

für die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Isonitrosoketone sichergestellt.

Die Umwandlung des Cyanidins in Catechin;

von Karl Freudenberg, Hans Fikentscher, Max Harder und *Otto Schmidt.*

20. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen.[1])

[Aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 5. Juni 1925.)

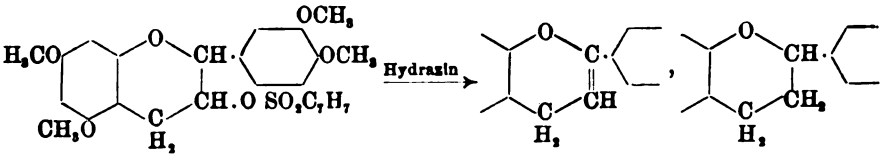
Frühere Arbeiten hatten ergeben, daß das d-Catechin aus Uncaria gambir und das von uns in Acacia catechu aufgefundene l-Epicatechin diastereomer sind[2]) und daß die Wasserabspaltung aus dem Tetramethyläther des Catechins zu störenden Umlagerungen im Kohlenstoffgerüst führt.[3]) Als daraufhin die Untersuchung an dem jetzt zugänglichen Epicatechin weitergeführt wurde, das diese Komplikationen nicht zeigt, konnte die Reaktionsfolge I—III verwirklicht und durch die Synthese

---

[1]) 19. Mitteilung: A. 442, 309 (1925). Herrn Dr. Fr. Kremp, der wiederum die Darstellung der verschiedenen Epicatechine übernommen hat, danken wir bestens für seine mühevolle Arbeit.

[2]) 16. Mitteilung: A. 437, 274 (1924). [3]) 19. Mitteilung.

Digitized by Google



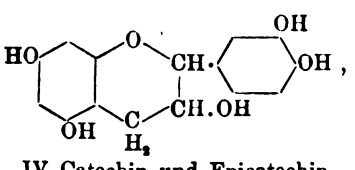
I Toluolsulfo-tetramethyl-l-epicatechin

II Tetramethoxy-flaven

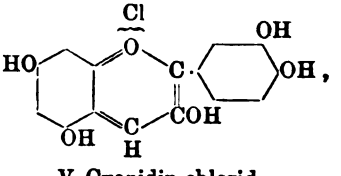
III Tetramethoxy-flavan

des Flavans III, sowie eines vom Flaven II gebildeten Hydrochlorids auf eine sichere Grundlage gestellt werden.[1]) Für das Epicatechin, sowie das Catechin war damit die Formel IV begründet, die eine überaus nahe Beziehung zum Cyanidin (V) zum Ausdruck bringt.

Die experimentelle Prüfung, über die im folgenden berichtet wird, geht zunächst vom Cyanidin-pentamethyläther (VI) aus, den R. Willstätter, L. Zechmeister und W. Kindler[2]) zuerst synthetisch gewonnen und R. Robinson mit D. D. Pratt[3]) soeben durch eine neue Synthese zugänglich gemacht haben. Das Chlorid VI nimmt in Gegenwart von Platin unter Entfärbung rasch 1 Mol. Wasserstoff auf, ein zweites folgt langsamer. Nach Verbrauch von 2 Molekeln Wasserstoff wird ein farbloses Pentamethylderivat VII erhalten, das von dem bereits bekannten Pentamethyl-d,l-catechin[4]) verschieden ist, aber mit dem bisher nicht beschriebenen Pentamethyläther des d,l-Epicatechins übereinstimmt. Um dieses Vergleichsmaterial zu gewinnen, wurde d-Catechin in d-Epicatechin umgelagert[4]) und durchmethyliert. Dieser Methyläther wurde mit dem schon früher dargestellten Pentamethyl-l-epicatechin[4]) zu gleichen Teilen gemischt. Das Racemat stimmt mit dem synthetischen Produkt völlig überein; auch die Bromderivate sind identisch.



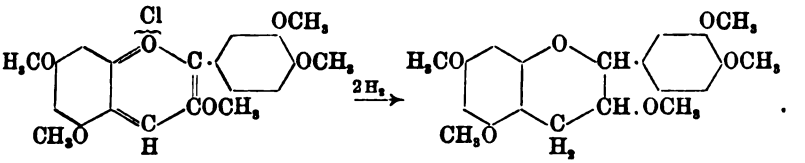
IV Catechin und Epicatechin



V Cyanidin-chlorid

[1]) 19. Mitteilung.
[2]) B. 57, 1938 (1924).
[3]) D. D. Pratt u. R. Robinson, Soc. 127, 166 (1925).
[4]) 16. Mitteilung.

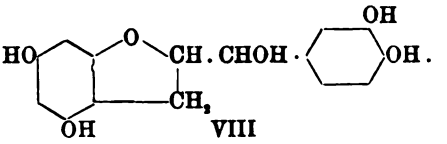
Digitized by Google



VI Cyanidin-pentamethyläther VII Pentamethyl-d,l-epicatechin

Versuche am Cyanidin selbst wurden uns durch Herrn Geheimrat Willstätter ermöglicht, der ein hochwertiges, aus Dahlien stammendes Cyaninpräparat in reichlicher Menge zur Verfügung stellte. Wir wiederholen hier unsern aufrichtigen Dank. Die rasche Hydrierung des Cyanidin-chlorids in Alkohol führt neben vielen Kondensationsprodukten (Gerbstoff und Phlobaphenen) mit einer Ausbeute bis zu 32 Proc. zum schön krystallisierenden d,l-Epicatechin, das als solches, sowie als Acetylderivat mit unsern früheren Präparaten verglichen wurde. Da das Cyanidin auch synthetisch zugänglich ist und wir andererseits das d,l-Epicatechin auf Grund unserer früheren Erfahrungen in d,l-Catechin umlagern konnten, ist somit die Synthese des Catechins gelungen.

Durch diese Ergebnisse ist die Formel IV mit aller Bestimmtheit für das Epicatechin und so gut wie sicher auch für das Catechin bewiesen. Sollten entgegen unserer bisherigen Annahme beide Gerbstoffe nicht stereoisomer sein, so bleibt für das Catechin nur noch die Formel VIII übrig; es wäre alsdann aus dem Epicatechin (IV) entstanden durch Öffnung des Ringes und Verlagerung der Sauerstoffbrücke an das andere asymmetrische Kohlenstoffatom. Träfe dies zu, so müßten bei der Umlagerung des d-Catechins, ehe völlige Inaktivierung eintritt, 4 Racemate und mindestens zwei aktive Formen auftreten[1]); wir hätten dann bei allen unseren Versuchen 2 Racemate übersehen.



VIII

[1]) **Fall 3 oder 4 unserer Diskussion B. 56, 1187 (1923). Im Fall 4 müßten sich nicht 2, sondern 4 Racemate bilden.**

Digitized by Google

Auch wenn eine solche, nach unserer Ansicht sehr unwahrscheinliche Wanderung der Sauerstoffbrücke eintreten sollte, bleibt der Zusammenhang mit dem Cyanidin, der für das Epicatechin ein unmittelbarer ist, auch für das Catechin ein sehr naher. Beide Gerbstoffe sind Naturprodukte. Das Catechin findet sich in seiner rechtsdrehenden Form, und zwar in großen Mengen, in Uncaria Gambir und gelangt daher in die als „Gambir" bezeichneten Gerbextrakte; ferner ist es festgestellt im chinesischen Rhabarber, im Mahagoniholze und im Fruchtsaft von Paullinia cupana.[1]) Als Epicatechin, und zwar als linksdrehendes, haben wir das Catechin des indischen Akazienholzes erkannt[2]); es bildet die Stammsubstanz des sog. Aca-catechins[3]) und des Pegu-catechus.

Es darf daran erinnert werden, daß der Ausgangspunkt für unsere Arbeiten am Catechin die Annahme war, daß zahlreiche kondensierte Gerbstoffe Umwandlungsprodukte von Catechinen sind.[4]) Als geschlossene Körperklasse den Flavonfarbstoffen und Anthocyanidinen gegenübergestellt, zeigten die Catechine mitsamt den Catechingerbstoffen so weitgehende Analogien mit den genannten Pigmenten, daß im Gegensatz zu Kostanecki auf eine enge strukturelle Beziehung der Catechingruppe mit den Pflanzenfarbstoffen geschlossen wurde. Nachdem dieser Zusammenhang jetzt bestätigt ist — und zwar in einem Umfange, der die frühere Vermutung weit übertrifft —, kann nunmehr auch die Zusammengehörigkeit der Catechine mit jener Gerbstoffgruppe als gesichert gelten. Der nächste Schritt führt zur Vermutung, daß die bisher unbekannten Grundkörper (Catechine) des hochkondensierten Quebracho- und Pistaziagerbstoffes dem Catechin analog gebaut sind (IX und X; Quebrachogerbstoff liefert bei der Kalischmelze Resorcin und Brenzcatechin, Pistaziagerbstoff Phloroglucin und Pyrogallol). Eine Stütze dieser Annahme sehen wir in der Tatsache, daß in der Pflanze das Catechin und Epicatechin, sowie der die gleichen Spaltstücke liefernde Roßkastaniengerbstoff von Quercetin (XI), der Quebrachogerbstoff von Fisetin (XII) und der

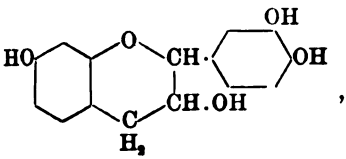
[1]) B. 55, 1738 (1922). [2]) A. 437, 274 (1924).

[3]) In dieser Form wurde das Catechin von Runge entdeckt (Materien zur Phytologie II, S. 245 u. 253, Berlin 1821).

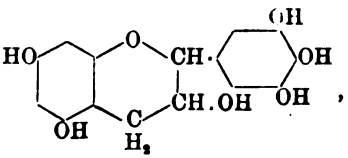
[4]) B. 53, 1416 (1920).

Digitized by Google

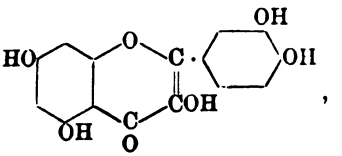
Pistaziagerbstoff von Myricetin (XIII) begleitet ist.[1]) Hierhin gehört auch, daß Catechine und ihre Gerbstoffe nie in Gesellschaft von Flavonen, denen das Hydroxyl im Heterocyclus fehlt, angetroffen worden sind. Die hypothetischen Catechine (IX und X) des Quebracho- und Pistaziengerbstoffs dürften sich also zu Fisetin und Myricetin verhalten wie Catechin und Epicatechin zu Quercetin. Die Synthese dieser Catechine ist in Angriff genommen.



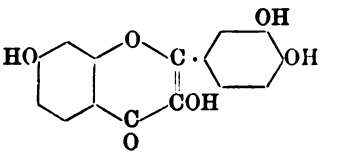
IX (hypoth. Quebracho-catechin)



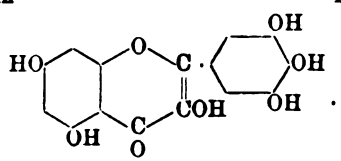
X (hypoth. Pistazia-catechin).



XI Quercetin



XII Fisetin



XIII Myricetin

In der Pflanze entstehen Catechin, Anthocyanidin, Flavon und Flavonol entweder aus einer gemeinsamen, noch unbekannten Grundform nebeneinander, oder es bildet sich eines aus dem andern. Ist letzteres der Fall, so kommt die Catechinstufe als Ausgangsmaterial in erster Linie in Betracht, da die Catechine und ihre Kondensationsprodukte, die Catechingerbstoffe, der Menge nach die andern Typen übertreffen.

l-Epicatechin (Kremp).

l-Epicatechin wurde durch Ätherextraktion aus indischem Akazienholz gewonnen.[2]) Die frühere Ausbeute von mehr als 5 Proc. war an einem

[1]) Auf dieses gemeinsame Vorkommen weisen A. G. Perkin und A. E. Everest hin (Natural organic colouring matters, London 1918, S. 451).

[2]) A. 437, 281 (1924).

Digitized by Google

etwa 15 cm starken Stamm erzielt worden; jetzt stand uns ein Block von 50 cm Durchmesser zur Verfügung, der aus einem noch dickeren Stamm geschnitten war und nur eine Ausbeute von 3—4 Proc. ergab.

Die frühere Vorschrift wurde abgeändert. Der Äther wird nach beendeter Extraktion von den harten Krusten des Extraktes abgegossen, eingedampft und der Rückstand wie früher aufgearbeitet. Die Krusten werden mit der $1^1/_2$ fachen Menge kalten Wassers angerieben, die Krystalle nach einigen Stunden abgesaugt und in heißem Wasser (6 fache Menge der Krusten) gelöst; die Flüssigkeit wird vom Quercetin abfiltriert und 3 Tage der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt mit kaltem Wasser ausgelaugt und bestehen jetzt aus fast reinem l-Epicatechin. Die Mutterlaugen werden im Vakuum eingeengt und nach der früheren Vorschrift aufgearbeitet.

d-Epicatechin (Kr.).

Die früher angegebene[1]) Ausbeute wird nur erreicht, wenn sehr reines d-Catechin zur Umlagerung kommt. Die Temperatur soll 115° nicht überschreiten, das Optimum ist 112°. Sobald die Hauptmenge des in Alkohol inaktiven Materials entfernt ist (Fraktion I und II), und Anteile von der spez. Drehung + 25° und darüber (in Alkohol) isoliert sind, werden diese im Vakuum bei 80° scharf getrocknet, im dreifachen Gewichte trockenen Acetons gelöst und mit Benzol versetzt, bis die dunkeln Anteile als Sirup niedergeschlagen sind und die nach einigem Stehen klar gewordene Flüssigkeit hellbraun geworden ist. Sie wird abgegossen und erneut mit Benzol versetzt, bis die überstehende Flüssigkeit hellgelb ist. Die sirupösen Abscheidungen werden wiederholt in Aceton gelöst und mit Benzol gefällt, bis die Abtrennung der dunklen Anteile von dem hellgelben, leichter löslichen Catechin vollständig ist. Die Abgüsse werden vereinigt und im Vakuum eingedampft, zuletzt unter Zugabe von Wasser, das weiter abgedampft wird, bis die Lösung etwa 25-proc. ist. Nach 12 Stunden werden die ausgeschiedenen Krystalle in der Mutterlauge auf 60° erwärmt und rasch abfiltriert. Sie bestehen aus d-Epicatechin, das nach einmaliger Krystallisation aus Wasser rein ist. Aus der Mutterlauge krystallisieren schwächer drehende Anteile, die gesammelt und nach der früheren Vorschrift aufgearbeitet werden. Die Ausbeute entspricht den früheren Angaben, aber das neue Verfahren führt rascher zum Ziel.

d,l-Catechin aus d,l-Epicatechin (Kr.).

Zur Anwendung kam ein hälftiges Gemisch reinen l- und d-Epicatechins. Der Versuch bedeutet eine Wiederholung des früheren[2]), am l-Epicatechin ausgeführten Umlagerungsversuches. Bereits die erste Krystallisation bestand aus d,l-Catechin, das 3 Krystallwasser enthielt und als *Acetylderivat* identifiziert wurde (Mischprobe; Depression mit Pentacetyl-d,l-epicatechin).

[1]) A. 437, 282 (1924). [2]) A. 437, 283 (1924).

Digitized by Google

Pentamethyl-l-epicatechin (Fikentscher).

Zunächst wurde das l-Epicatechin in die Pentacetylverbindung verwandelt[1]) und diese in den Tetramethyläther übergeführt.[2]) Das Rohprodukt wurde fünfmal hintereinander methyliert (jeweils auf 1 g 5 ccm Dimethylsulfat und 5 ccm 50-proc. Kalilauge). Alsdann wurde getrocknet und die Hauptmenge des Pentamethyläthers in der Kälte mit wenig Tetrachlorkohlenstoff herausgelöst, während der Rückstand erneut methyliert und mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert wurde. Die vereinigten Auszüge wurden eingedunstet, der Rückstand wurde mit Methylalkohol angerieben und nach der Krystallisation abgesaugt. Dieses Produkt wurde wiederholt mit sehr wenig wäßrigem Äthylalkohol (1:1) in der Wärme ausgezogen; der ölige Rückstand wurde aus Alkohol–Wasser (3:1) und schließlich aus 96-proc. Alkohol umkrystallisiert. Die in den Mutterlaugen befindlichen Anteile wurden ebenso aufgearbeitet. Die Ausbeute an reinem, von Tetramethylverbindung freiem Pentamethyl-l-epicatechin war gering. Es krystallisiert in langen, seidigen Nadeln und schmilzt bei 103—104°.

$[\alpha]_{5\,7\,8}^{1\,8}$ in Acetylentetrachlorid $= -1{,}27 \times 15{,}56 / 1{,}00 \times 0{,}1500 \times 1{,}594$
$= -83°$ (± 1,5).[3])

Pentamethyl-d-epicatechin wurde ebenso hergestellt.

$[\alpha]_{5\,7\,8}^{1\,8}$ in Acetylentetrachlorid $= 2{,}60 \times 7{,}702/1{,}00 \times 0{,}1500 \times 1{,}594 = +84°$.
Schmelzp. 103—104°.

Pentamethyl-d,l-epicatechin (F.).

Gleiche Mengen der Antipoden wurden gemischt und zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 113—114°.

5,850 mg Subst.: 14,314 mg CO_2, 3,580 mg H_2O.

$C_{20}H_{24}O_6$ (360,19)	Ber. C 66,63	H 6,72
	Gef. „ 66,73	„ 6,85.

Pentamethyl-monobrom-d,l-epicatechin.

Die Lösung des Pentamethyläthers in kaltem Eisessig wird mit der berechneten Menge Brom, in Eisessig gelöst, versetzt.

[1]) B. **54**, 1209 (1921).

[2]) B. **56**, 1191 (1923); vgl. A. **433**, 236 (1923).

[3]) Die früheren Angaben über Schmelzpunkt und Drehung [A. **437**, 276 (1924)] sind danach zu berichtigen. Pentamethyl-d-catechin schmilzt bei 93—95°.

Digitized by Google

Die Entfärbung tritt sofort ein. Wasser wird bis zur bleibenden Trübung zugesetzt, der Niederschlag nach einiger Zeit abgesaugt und dreimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 138—139°.

7,304 mg Subst.: 3,090 mg AgBr.
$C_{20}H_{23}O_6Br$ (432,1) Ber. Br 18,20 Gef. Br 18,01.

Hydrierung des Cyanidin-pentamethyläthers (Harder).

ω-Methoxy-acetoveratron und Phloroglucinaldehyd-dimethyläther werden nach D. D. Pratt und R. Robinson[1]) in Äther mit Chlorwasserstoff kondensiert. Wir lassen das Reaktionsgefäß, einen Rundkolben mit kurzem Hals, 12 Stunden neben viel Kalium-hydroxyd unter einer Glocke stehen und reiben das mit Äther gewaschene, dann getrocknete Kondensationsprodukt im Mörser mit Chloroform an. Das Farbsalz bleibt ungelöst und wird mit Chloroform nachgewaschen. Aus 3 g Keton und 2,6 g Aldehyd werden 2 g des in Chloroform unlöslichen Salzes erhalten. Es wird aus der 10—20 fachen Menge Methanol unter Zugabe von einigen Kubikzentimetern konz. Salzsäure umkrystallisiert und in schönen Nadeln vom Zersetzungsp. 160° erhalten.

1 g wird in 75 ccm kaltem Alkohol gelöst und sofort mit 0,5 g Platinmohr hydriert. Im Laufe von 10 Minuten wird unter Entfärbung 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen, das zweite im Verlaufe von 3 Stunden. Wenn etwas mehr als die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen ist, wird filtriert und so lange mit Wasser versetzt, als die Lösung noch klar bleibt. Während das Gefäß offen stehen bleibt, fällt im Verlaufe von einigen Stunden ein farbloser Niederschlag aus, während sich die Mutterlauge hellrot färbt. Der Niederschlag wird zuerst aus 50-proc., dann aus 75-proc. Alkohol umkrystallisiert. Es werden 0,3 g schöner, weicher Krystallnadeln vom Schmelzp. 113—114° erhalten. Die Mischprobe mit dem Pentamethyl-d,l-epicatechin schmolz ebenso, die mit Pentamethyl-d,l-catechin gab eine Depression.

5,670 mg Subst.: 23,815 mg CO_2, 3,402 mg H_2O.
$C_{20}H_{24}O_6$ (360,19) Ber. C 66,63 H 6,72
Gef. „ 66,46 „ 6,71.

[1]) Soc. 127, 166 (1925).

Digitized by Google

Die *Bromierung* verlief wie beim Pentamethyl-d,l-epicatechin. Schmelzp. 138—139° (Mischprobe).

6,384 mg Subst.: 2,695 mg AgBr.

$C_{20}H_{22}O_6Br$ (432,1) Ber. Br 18,20 Gef. Br 17,97

d,l-Epicatechin aus Cyanidin (Schmidt).

Das zur Verfügung gestellte Cyanin war ein hochwertiges Rohprodukt, das nach den Angaben von R. Willstätter und H. Mallison[1]) gereinigt wurde. Das daraus bereitete Cyanidinchlorid war einheitlich.

Die Hydrierung muß rasch ausgeführt werden und erfordert ungewöhnlich große Mengen von Platinkatalysator. Zur Vermeidung von Umlagerungen wird der methylalkoholischen Lösung Salzsäure zugefügt, die andererseits sehr vorsichtig bemessen sein muß, weil Catechin von Mineralsäure zu Gerbstoff und Gerbstoffrot kondensiert wird. Diese Produkte bilden auch bei sorgsamster Arbeit den Hauptanteil der Reaktionsmasse.

0,357 g Cyanidinchlorid (+ 2aq.; 1 Millimol) werden in 5 ccm Methanol und 0,02 ccm konz. Salzsäure (1,19) gelöst und sofort in eine Schüttelente gebracht, in der sich 1 g wasserstoffgesättigter Platinmohr unter 2 ccm Methanol befindet. Mit 3 ccm wird nachgespült und sofort in Eis zu schütteln begonnen. Schon nach wenigen Minuten sind 22—24 ccm aufgenommen (1 Mol), und die Lösung ist entfärbt. Wird jetzt herausgenommen, so kehrt die rote Farbe zurück. Das 2. Mol Wasserstoff wird in einer halben Stunde aufgenommen. Wenn die Reaktion länger dauert, so wird die Ausbeute stark beeinträchtigt. Bei gut gelungenem Versuche kehrt an der Luft nur noch eine schwache Rosafärbung zurück. Die Flüssigkeit wird vom Platin in ein Zentrifugenglas abdekantiert unter Verwendung von 30 ccm Aceton. Die Salzsäure wird durch Zusatz von 5—7 ccm $^n/_5$-wäßriger Thalliumcarbonatlösung entfernt. Das ausfallende Thallochlorid reißt die Reste des Platins nieder. Sobald die Hauptmenge der Chlorionen ausgefällt ist, wird eine Probe der über dem Thallochlorid stehenden Lösung abfiltriert und mit verdünnter Silbernitratlösung geprüft. Falls der Neutralpunkt überschritten ist, tritt sofort Schwarzfärbung

[1]) A. 408, 161 (1915).

Digitized by Google

durch Reduktion des Silbers ein. Die Lösung muß schließlich frei von Chlor- und Thalloionen sein. Auf letztere wird mit einer nicht zu schwachen wäßrigen Lösung von Kaliumjodid und Kaliumacetat geprüft.

Nach dem Zentrifugieren erhält man eine schwach gelb gefärbte Lösung. Sie wird bei Unterdruck auf 2—3 ccm eingeengt und in einen Schacherlapparat von 10—20 ccm Fassungsvermögen[1]) übergespült. Nun wird 36 Stunden mit Äther extrahiert. Im Siedekolben sollen sich stets etwa 50 ccm Äther befinden. Der Äther wird verjagt, der Rückstand in 3—5 ccm Eiswasser durch längeres Schütteln aufgenommen; dabei bleiben amorphe Anteile ungelöst, von denen in der Kälte filtriert oder dekantiert wird. Die klare Lösung wird im Exsiccator völlig eingetrocknet und der helle, rötlichbraune Rückstand in wenigen Kubikzentimetern Aceton gelöst. Durch Zusatz von Benzol wird der gefärbte Anteil niedergeschlagen. Wenn der Versuch nicht gut gelungen ist, beträgt er einen erheblichen Teil des Ganzen. Die überstehende hell weingelbe Lösung wird abgegossen und der Bodensatz erneut der Behandlung mit Aceton und Benzol unterworfen. Die vereinigten Abgüsse werden bei Unterdruck eingedampft, der Rückstand löst sich klar in wenig Wasser. Die wäßrige Lösung wird im Vakuumexsiccator über Natronkalk und Chlorcalcium zum dünnen Sirup eingeengt, mit d,l-Epicatechin geimpft und unter eine Glocke neben Wasser gebracht. Nach 24 Stunden ist die Hauptmenge in Form von feinen, zu Drusen vereinigten Nadeln auskrystallisiert. Die Krystalle werden abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und in wenig Wasser bei gelinder Wärme geschmolzen. Die Lösung wird mit Eiswasser auf 5 ccm aufgefüllt, von einer geringen Trübung filtriert und erneut wie oben zur Krystallisaton gebracht. Ausbeute 90 mg = 32 Proc. Die Krystalle haben, wie es bei diesen Catechinen stets der Fall ist, oberflächlich einen rötlichen Anflug. Die Mutterlaugen enthalten amorphen Gerbstoff, der eine starke Leimfällung gibt.

Eine Probe wurde an der Luft bis zum konstanten Gewicht aufbewahrt und dann bei 100° im Vakuum entwässert Sie verlor dabei 13,4 Proc. ihres Gewichts, das sind $2^1/_2$ Mol

[1]) F. Laquer, H. 118, 215 (1921).

Digitized by Google

Krystallwasser. Wir haben früher festgestellt[1]), daß das d,l-Epicatechin in 2 Formen, mit 1 und 4 Krystallwasser, vorkommt, und daß es schwer ist, die beiden Formen gesondert zu gewinnen. Die entwässerten Krystalle erweichen bei 130 bis 140°, werden dann wieder fest und zersetzen sich bei 224°. d,l-Epicatechin verhält sich ebenso.

Zur Analyse wurde bei 100° im Vakuum getrocknet.

5,411 mg Subst.: 12,328 mg CO_2, 2,434 mg H_2O.

$C_{15}H_{14}O_6$ (290,11)	Ber. C 62,05	H 4,86
	Gef. „ 62,14	„ 5,03.

Sicherer ist die Identifizierung als Pentacetylverbindung. 50 mg wurden in $^1/_2$ ccm Pyridin gelöst, mit $^1/_2$ ccm Essigsäureanhydrid vermischt und 2 Stunden aufbewahrt. Alsdann wurde mit 20 ccm Wasser gefällt, noch feucht aus wenig Methanol, dann aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Die Krystalle, schöne, farblose Blättchen, schmolzen bei 168° (korr.); mit der Pentacetylverbindung von d,l-Epicatechin wurde keine, mit der von d,l-Catechin eine starke Schmelzpunktsdepression erhalten. Reines Pentacetyl-d,l-epicatechin schmilzt bei 168 bis 169° (korr.).

4,478 mg Subst.: 9,853 mg CO_2, 1,988 mg H_2O.

$C_{25}H_{24}O_{11}$ (500,19)	Ber. C 59,98	H 4,83
	Gef. „ 60,01	„ 4,97.

[1]) B. 56, 1193 (1923); A. 437, 285 (1924); B. 55, 1742 (1922).

Digitized by Google

Über die Addition von Stickoxyden und von Nitrosylchlorid an Δ^1-Dihydro-naphthalin.

5. Mitteilung[1]) über Δ^1-Dihydro-naphthalin;

von *Fritz Straus* und *Willy Ekhard*.

(Aus dem Chemischen Institut der Handelshochschule Berlin und dem Organisch-Chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.)

(Eingelaufen am 29. Mai 1925.)

Die vorliegende Arbeit ergänzt das Bild von den Additionsreaktionen des Δ^1-Dihydro-naphthalins und beschreibt weiterhin einige damit in engem Zusammenhang stehende stickstoffhaltige Abkömmlinge des Tetralins. Soweit das Verhalten des Kohlenwasserstoffes bisher geprüft wurde, lehnt er sich chemisch und physikalisch eng an die Propenylbenzole an[2]); ähnliches sollte daher bei der Einwirkung der Stickoxyde und des Nitrosylchlorids besonders deutlich zum Ausdruck kommen, da diese Benzolabkömmlinge hierbei ein sehr charakteristisches Verhalten zeigen, und sollte ihn von dem Δ^2-Isomeren scharf abheben.

Das letztere ist in dieser Richtung bereits von H. Wieland und C. Reisenegger[3]) mit wenig erfreulichen Ergebnissen untersucht worden. Da für diese Versuche nur der unreine, nach der Methode von Bamberger und Lodter erhältliche Kohlenwasserstoff[4]) zur Verfügung stand, haben wir sie im Einverständnis mit Herrn Wieland mit einem „ganz reinen, über die Quecksilberverbindung gereinigten Präparat[5]) nachgeprüft, können die Angaben der beiden Autoren aber nur bestätigen. Auch mannigfach abgeänderte Versuchsbedingungen, die den bei der Untersuchung des Δ^1-Isomeren eingehaltenen möglichst angepaßt wurden, haben daran so wenig geändert, daß die ausführliche Wiedergabe sich nicht rechtfertigt; dabei ist uns stets die sehr viel trägere Aufnahme der Stickstoffverbindungen durch den Kohlenwasserstoff besonders aufgefallen. Ergänzend haben

[1]) 4. Mitteilung: F. Straus u. A. Rohrbacher, B. **54**, 40 (1921).

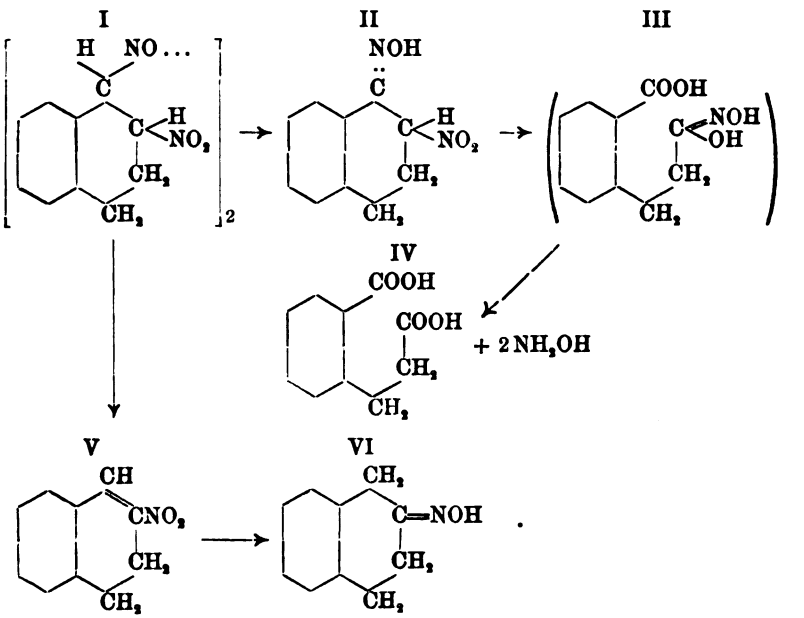
[2]) F. Straus u. Mitarbeiter, B. **46**, 234 (1913); ebenda **54**, 26 und 40 (1921).

[3]) A. **424**, 89 (1921). [4]) A. 288, 75 (1895). [5]) B. **46**, 236 (1913).

Digitized by Google

wir noch Versuche zur Darstellung eines Bis-nitrosats bzw. Bis-nitrosochlorids angestellt, sind aber dabei über Andeutungen für die Bildung eines primären, äußerst labilen Additionsproduktes nicht hinausgekommen und nur wieder zu einer recht glatten Dehydrierung des Kohlenwasserstoffs zu Naphthalin mit Amylnitrit und Salpetersäure bzw. Salzsäure in der Wärme, gelangt.[1])

Das Verhalten des Δ^1-Isomeren ist davon grundverschieden. Nitrose Gase werden von seinen Lösungen sehr rasch und glatt aufgenommen unter Bildung eines Pseudo-nitrosits I, das unter bestimmten Bedingungen so gut wie quantitativ erhalten werden kann.



In großen Umrissen entsprechen seine Reaktionen durchaus dem scharf umrissenen Schema, wie es hauptsächlich durch die Untersuchungen von O. Wallach und von H. Wieland für diese Körperklasse festgelegt ist; immerhin zeigen sich einige Besonderheiten, die erneut erkennen lassen, wie wandlungsfähig im einzelnen das Verhalten sein kann.

[1]) Vgl. H. Wieland u. C. Reisenegger, a. a. O.

Digitized by Google

Sie betreffen zunächst den Übergang in das zugehörige monomolekulare Nitroxim II, das 1-Oximino-2-nitro-tetralin, der hier besonders begünstigt erscheint. Damit hängt einmal zusammen, daß das Oxim als unmittelbares Einwirkungsprodukt nitroser Gase auf den Kohlenwasserstoff entsteht, wenn man in Eisessiglösung arbeitet, und daß das Pseudo-nitrosit als Reaktionsprodukt stark zurücktritt.[1]) Zweitens aber tritt die Umwandlung in das Oxim bei diesem Pseudonitrosit, außer bei der üblichen Einwirkung von siedendem absoluten Alkohol[2]), auch als direkte Umlagerung der trockenen Substanz, sogar beim Aufbewahren im Vakuum, in Erscheinung, die sehr bald einsetzt, sich durch das Ansteigen des Schmelzpunktes verfolgen läßt und die Haltbarkeit des Nitrosits begrenzt. Dabei kann von einer besonders leichten Dissoziation des Nitrosits in zwei Moleküle der monomolekularen Form nicht gesprochen werden, nachdem es sich bei einiger Vorsicht unverändert umkristallisieren läßt. Die Umlagerung ist auch nicht von einer Grünfärbung der Präparate begleitet, die auch eine geringe Konzentration der echten Nitrosoform im Gleichgewicht anzeigen sollte. Die Wanderung des Wasserstoffs scheint daher bei unveränderter Bis-nitrosogruppe einzusetzen und es scheint die Sprengung der Bis-nitrosogruppe erst durch den Wasserstoff zu erfolgen.[3]) Wir haben die Literatur über Pseudo-nitrosite vergeblich nach einem ähnlichen Beispiel direkter Umlagerung durchgesehen.

Das Nitroxim II selbst wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure rasch und glatt zu Hydrozimt-o-carbonsäure IV und zwei Moleküle Hydroxylamin gespalten, die quantitativ nachgewiesen werden konnten. Diese Spaltung stellt nicht nur,

---

[1]) Einen ähnlichen Fall fanden wir nur noch bei der Nitrosierung des Benzal-acetons beschrieben, wo direkte Bildung des Nitroxims in Benzollösung erfolgte. Vgl. H. Wieland, A. 329, 258 (1903).

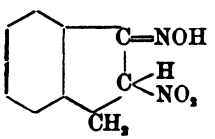
[2]) Vgl. H. Wieland, a. a. O. S. 231. Auch diese Reaktion erfolgt, wie wir durch direkten Vergleich festgestellt haben, wesentlich leichter, wie z. B. bei den entsprechenden Abkömmlingen des Indens VII und VIII. (Vgl. Dennstedt und Ahrens, B. 28, 1332 (1895), wo sie auch von nicht unerheblicher Abspaltung nitroser Gase begleitet ist.)

[3]) Wo, wie beim Schmelzen oder beim Erwärmen mit Lösungsmitteln, Dissoziation der Bis-nitrosoverbindung unter Grünfärbung erfolgt, ist diese auch rasch von einer Zersetzung und Abspaltung nitroser Gase gefolgt.

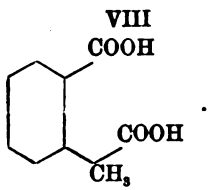
Digitized by Google

wenn man sie mit der Bildung des Pseudo-nitrosits aus dem Kohlenwasserstoff verbindet, eine sehr glatt verlaufende oxydative Sprengung des hydrierten Rings dar, sie ist auch im Rahmen der Chemie der Pseudo-nitrosite durchaus ungewöhnlich, da sie die Ablösung auch des zweiten der addierten Stickstoffatome in reduzierter Form als Hydroxylamin bedeutet. Sie muß mit der zyklischen Struktur des Kohlenwasserstoffs zusammenhängen, denn das aus Styrol erhältliche Oxim des 1-Nitroacetophenons wird unter den gleichen Bedingungen glatt zu dem freien Nitroketon verseift.[1]) Es müssen aber weiterhin besondere, gerade im partiell hydrierten Sechsring bestehende Verhältnisse eine Rolle spielen; denn schon bei dem entsprechenden Nitroxim VII aus dem nächst niederen Ringhomologen, dem Hydrinden[2]), haben wir die quantitative Ablösung des Stickstoffs als Hydroxylamin vergeblich versucht und die zu erwartende Phenyl-essig-o-carbonsäure VIII nicht auffinden können; dagegen war stets neben Hydroxylamin ein Nitrokörper nachweisbar.

VII



VIII



Die Isolierung der freien α-Nitroketone aus ihren Oximen verläuft häufig auch bei Verbindungen mit offener Kette nicht glatt und ist von einer hydrolytischen Spaltung der Kohlenstoffkette begleitet, bei der aber als zweites Bruchstück neben einer stickstofffreien Säure ein Nitrokörper entsteht.[3]) H. Wieland hat seinen leichten Nachweis sogar als Reaktion auf Pseudonitrosite in Vorschlag gebracht.[4]) Bei der Spaltung des Naphtalinderivates lassen sich durch die so empfindliche Kuppelung mit Diazobenzol-sulfosäure auch nicht Spuren davon auffinden. Die merkwürdige Reaktion kann ihren Weg also kaum anders als über die Hydroxamsäure III nehmen; es ist aber nicht ohne weiteres verständlich, wie diese aus dem Nitroxim entstehen soll. Ringöffnung, die bei dem freien Nitroketon IX einsetzt, führt zu einem primären Nitrokörper X, von dem nach allem, was

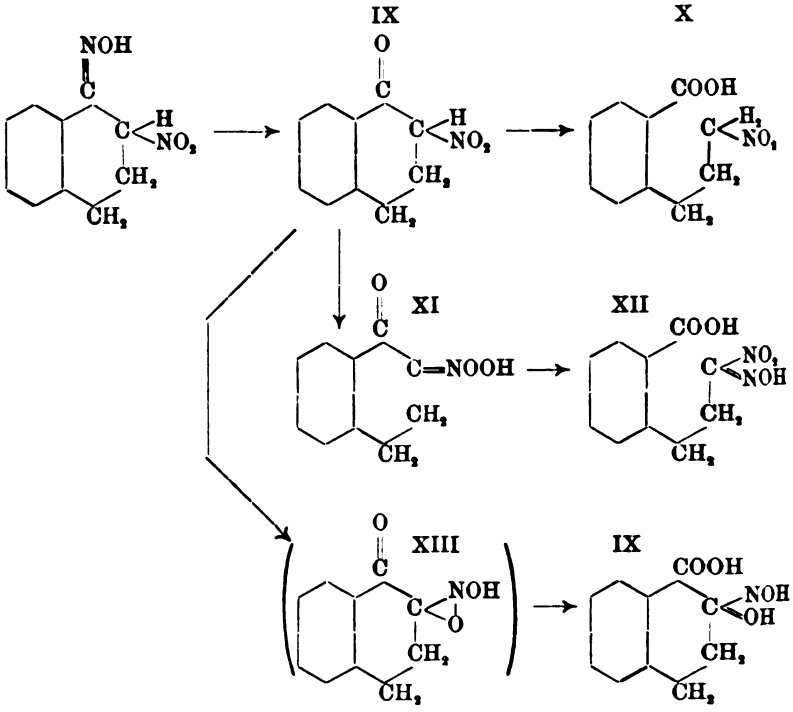
[1]) Vgl. H. Wieland, B. 36, 2562 (1904).

[2]) Dennstedt u. Ahrens, a. a. O.

[3]) H. Wieland, B. 36, 2561, 1903; A. 329, 234 (1903); Thiele und Häckel, A. 325, 18 (1902) u. a. m.

[4]) A. 329, 234 (1903).

Digitized by Google



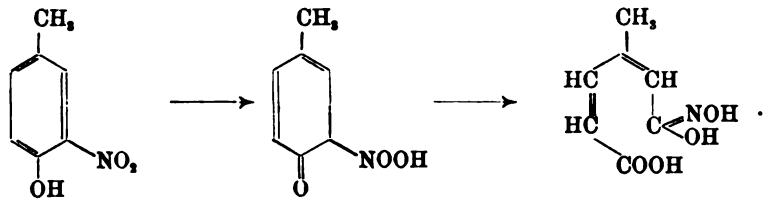
darüber bekannt ist, eine derart glatte Umlagerung zu einer Hydroxamsäure nicht zu erwarten ist.[1]) Bei der Aciform des Nitroketons XI, von der später noch die Rede sein wird, ist zwar eine Ringöffnung nach XII beobachtet worden, bei der demnach aber die Nitrogruppe erhalten blieb. Schließlich löst sich das Nitroxim selbst unverändert in überschüssigem Alkali und wird daraus als *aci*-Nitrokörper gefällt, der sich aber rasch zu dem Ausgangsoxim zurückisomerisiert.[2]) So bleibt, wie wir meinen, nur möglich, anzunehmen, daß eine Isomerisation der Nitrogruppe (etwa nach XIII) noch bei geschlossenem Ring erfolgt und die glatte Bildung der Hydroxamsäure vermittelt, wenn der Ring dann gesprengt wird. Die nächste Beziehung scheint zu der von H. Pauly[3]) beschriebenen Aufspaltung des p-Nitro-o-kresols zu bestehen, bei der ebenfalls eine Hydroxamsäure als unmittelbares Produkt einer Umlagerung und Ringspaltung angenommen

[1]) Vgl. z. B. die Zusammenstellung bei A. Hantzsch, B. **32**, 613 (1899) u. a. m.

[2]) Furoxanbildung erfolgt also nicht, vgl. H. Wieland, A. **329**, 238 (1903).

[3]) A. **403**, 135 (1914).

Digitized by Google



werden muß; nur ist hier eine Isomerisation eher verständlich, da sich die Reaktion in warmer konz. Schwefelsäure abspielt.[1])

Mit alkoholischem Kali entsteht aus dem Pseudo-nitrosit in sehr glatter Reaktion der ungesättigte Nitrokörper V als schön krystallisierte gelbe Verbindung von ausgesprochen zimtähnlichem Geruch. Das Dihydro-naphthalin folgt mit diesem Verhalten den ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit offener Kette[2]), und nicht dem cyklischen Inden, bei dem Wallach den Nitrokörper auf diesem Wege nicht erhalten konnte.[3]) Seine Überführung in β-Tetralon-oxim VI bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig[4]) beweist die Stellung der Nitrogruppe und gleichzeitig die Verteilung der Addenden in dem Pseudonitrosit I. Der ungesättigte Nitrokörper ist auch das einzige Produkt der Einwirkung von Piperidin, das also einfach ebenfalls untersalpetrige Säure abspaltet und nicht, wie sonst allgemein bei Pseudonitrositen der Propenylbenzole[5]), die Bis-nitrosogruppe substituiert; hierin versagt auch Anilin, gleichfalls im Widerspruch mit den sonstigen Erfahrungen, nur daß es den gesamten Stickstoff dem Molekül beläßt und das Pseudonitrosit in das Nitroxim umlagert.[6])

Viel weniger glatt wie Stickstoff-trioxyd wird *Nitrosyl*chlorid von dem Kohlenwasserstoff aufgenommen, so daß ein Bis-nitrosochlorid nur in sehr mäßiger Ausbeute erhalten werden kann; es ist im übrigen gut charakterisiert und recht beständig.

---

[1]) Über die glatte Bildung einer Hydroxamsäure aus α-Nitro-acetophenon beim Kochen mit Eisessig und konz. Schwefelsäure vgl. Carl Winter, Diss. München 1903, S. 36 und H. Wieland, A. **358**, 38 (1908).

[2]) Vgl. z. B. H. Wieland, A. **329**, 236 (1903); O. Wallach, A. **332**, 311 (1904).

[3]) A. **336**, 2(1904).

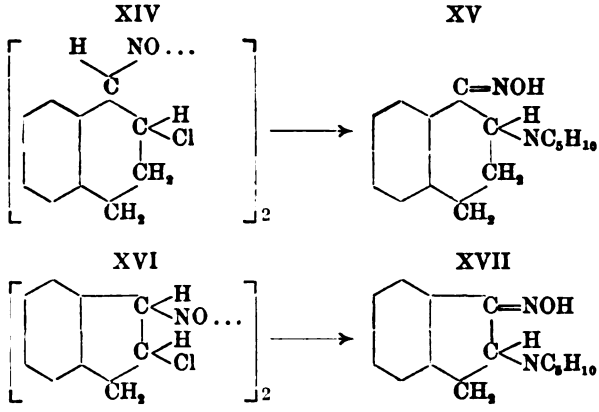
[4]) O. Wallach, A. **332**, 315 (1904).

[5]) Literatur s. bei Wieland, A. **329**, 237 (1903).

[6]) Über eine ähnliche Wirkung von Ammoniak s. bei Wieland, A. **329**, 237 (1903).

Digitized by Google

Die ihm zugeteilte Formel XIV nimmt die Stellung der Addenden ebenso an, wie O. Wallach die Nitrosochloride der Propenylbenzole formuliert hat[1]), ist aber nicht besonders be-



wiesen worden. Sie entspricht der Formel für das Pseudonitrosit; es muß aber auffallen, daß bei der Einwirkung von Piperidin nicht untersalpetrige Säure herausgespalten wird, wie aus dem Molekül des Pseudonitrosits (s. oben), sondern daß unter normaler Bildung eines Nitrolamins XV[2]) das Halogen durch den basischen Rest ersetzt wird. Gleiche Bedenken gelten für das Bis-nitrosochlorid XVI des Indens, das auch hier wieder zum Vergleich herangezogen wurde und das bisher in dieser

---

[1]) **A. 332**, 330 (1904). Die Formel dieser Nitrosochloride scheint uns durch die hier beschriebenen Umsetzungen nicht mit gleicher Sicherheit bewiesen, wie die der zugehörigen Pseudonitrosite. Die hydrolytische und oxydative Spaltung des aus dem Nitrosochlorid erhaltenen Methoxy-ketons, bei denen hauptsächlich Anisaldehyd, und nicht Anissäure, entsteht, sind mit einer Formulierung mit α-ständigen Chloratom, die auch den leichten Austausch verständlicher machte, unserer Ansicht nach sogar ungezwungener zu vereinbaren. Für Keton und Nitrosochlorid kämen dann die Formeln

$CH_3OC_6H_4.CH(OCH_3).CO.CH_3$ bzw. $[CH_3O.C_6H_4.CHCl.CH(NO).CH_3]_2$

in Frage. Auch für das Nitrosochlorid aus γ-Methyl-inden (O. **Wallach**, A. **336**, 4 (1905)] ist ein schlüssiger Beweis für die Stellung des Halogens nicht geführt, da die Beziehung des nur aus den Mutterlaugen erhaltenen β-Nitro-methylindens zu dem Nitrosochlorid ungeklärt ist.

[2]) Literatur vgl. bei O. Wallach, Terpene und Campher, S. 79 (1909).

Digitized by Google

Richtung nur flüchtig untersucht war.[1]) Es ist erheblich reichlicher zu erhalten, weicht aber in seinen Löslichkeitsverhältnissen und seiner Beständigkeit von dem Naphthalinderivat viel mehr ab, wie bei zwei so nahe stehenden Verbindungen erwartet werden konnte.

Schließlich ist auch die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Δ^1-Dihydro-naphthalin untersucht worden, hat aber zu so wenig eindeutigen Ergebnissen geführt, daß auf den Versuchsteil verwiesen werden kann.

Von den Verbindungen, die durch Abwandlung der besprochenen Additionsprodukte zugänglich werden konnten, haben wir am meisten das Fehlen des ac. 2-Nitro-α-tetralons IX bedauert, da in seinem Molekül die allgemeine Reaktionsfähigkeit dieser Nitroketone mit dem schon wiederholt beobachteten eigentümlichen Verhalten gerade des β-Kohlenstoffatoms im hydrierten Ring zusammenträfe.[2]) Wir haben daher noch einen anderen Zugangsweg versucht, und α-Tetralon mit Äthylnitrat und Kaliumäthylat[3]) kondensiert. Schon das so erhältliche Kaliumsalz der *aci*-Nitroform XI ist außerordentlich labil, aber immer noch wesentlich beständiger, wie der freie Nitrokörper. Wir konnten ihn, vermutlich in der *aci*-Form, gelegentlich erhalten, auch seine Zugehörigkeit zu dem Salz durch die identische Kuppelungsreaktion beweisen, scheiterten aber an der Reinigung. Als Produkt seiner freiwilligen Zersetzung ließ sich nur die recht beständige O-Carbonsäure der 3-Phenyl-propyl-1-nitrolsäure XII fassen, die durch Einwirkung salpetriger Säure als Zersetzungsprodukt auf den durch Ringöffnung gebildeten primären Nitrokörper entstanden sein muß; sie ist im Vorangehenden bereits im Zusammenhang mit der Aufspaltung des hydrierten Rings über das Nitroxim kurz erwähnt worden.

Dagegen bietet die Kondensation des α-Tetralons mit Äthylnitrit[4]) und die Isolierung des 2-Isonitroso-1-ketotetralins XIX keinerlei Schwierigkeit. Der schön krystallisierte und recht

---

[1]) Dennstedt und Ahrens, a. a. O.; Über ein Bis-nitrosochlorid des γ-Methyl-indens vgl. O. Wallach, a. a. O.

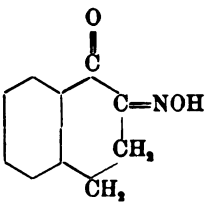
[2]) Vgl. z. B. Straus und Rohrbacher, a. a. O. S. 46, ferner die nachfolgende Arbeit über ac. 1-Oxytetralon.

[3]) W. Wislicenus u. M. Waldmüller, B. 41, 3334 (1908).

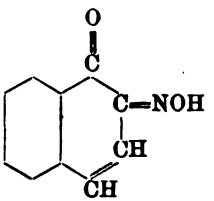
[4]) Nach Versuchen von Otto Bernoully.

Digitized by Google

XIX



XX



beständige Isonitrosokörper ist ein Abkömmling des 1,2-Diketotetralins, er hat aber darin enttäuscht, daß sein Zusammenhang mit diesem interessanten Diketon, zu dem die nachstehende Arbeit einen für das Studium seiner Umwandlung günstigeren Weg eröffnet, sich vorerst aus den Spaltungsversuchen nicht eindeutig ergibt.

Er steht auch in enger Beziehung zum β-Nitroso-α-naphtol (β-Naphthochinon-2-oxim) XX, da beide Verbindungen sich nur durch die Lückenbindung im hydrierten Kern unterscheiden, und ermöglicht daher einen Einblick in die Beteiligung dieses Strukturelements an der Bildung einfacher und komplexer Salze, welche bei dem Naphtho-chinonderivat besonders ausgeprägt ist.[1]) Das Tetralinderivat ist selbst farblos; soviel die bisherigen nur qualitativen Versuche erkennen lassen, bildet es ebenfalls sowohl Salze von offenbar einfacherem Bau, die gelblich gefärbt sind, z. B. mit den Alkalien, mit Zink, Cadmium, Silber u. a., und ausgesprochen polychrome Complexverbindungen, von denen die tiefblaue Eisenverbindung und die rotbraune Cobaltverbindung besonders charakteristisch sind. Also die gleichen Metalle, die auch mit dem Naphthochinonderivat besonders beständige, hier grün bzw. dunkelcarminrot gefärbte Niederschläge geben. Die Lückenbindung, die in dem Naphthochinon-oxim neu hinzutritt, erweist sich also für die freien Oxime sowohl, wie für ihre Salze nur als bathochromes Element, scheint aber für die Salzbildung selbst nur von untergeordneter Bedeutung; sie stärkt jedoch weiterhin den sauren Charakter, da vor allem die komplexen Salze des Isonitroso-tetralons gegen verdünnte Essigsäure deutlich unbeständiger sind und in 50-proc. Essigsäure z. B. überhaupt nicht ausfallen. Da diese einfache strukturelle Beziehung zwischen zwei Komplexbildnern sich selten so günstig verwirklicht findet, sollen beide Salzreihen gelegentlich etwas eingehender auch auf ihre Zusammensetzung hin verglichen werden.

Beschreibung der Versuche.

Bemerkungen zur Darstellung von Δ^1-Dihydro-naphthalin.

Das nach der Vorschrift von v. Braun und Kirschbaum[2]) bromierte Tetralin läßt man einfacher durch mehrstündiges Stehen unter Eiswasser

[1]) Ilinski, B. 17, 2531 (1884).

[2]) B. 54, 601 (1921).

Digitized by Google

erstarren, befreit den Kuchen möglichst von anhängendem Wasser, saugt ihn auf der Nutsche scharf ab, wobei reichlich ölige Anteile durchs Filter gehen, preßt auf Ton und krystallisiert aus dem halben Gewicht Petroläther um. Die öligen Anteile der Bromierungsprodukte sind auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Entbromt man sie nach der im folgenden gegebenen Vorschrift, nur unter Verwendung von Zinkfeile (Zincum raspatum) statt verkupfertem Zinkstaub, mit dem sie zu heftig reagieren, so erhält man $^2/_3$ des Gewichts an einem stark bromhaltigen Öl, von dem die Hälfte bei 95—96° (p = 17 mm) bromfrei übergeht, und bereits bei Zimmertemperatur fast völlig erstarrt. Es ist ein Gemisch von Δ^1-Dihydronaphthalin (etwa 33 Proc.) und Naphthalin[1]) (Bromtitration von 3 g in Schwefelkohlenstoff: Verbrauch 38,4 ccm statt berechnet 116,4 ccm; Schmelzpunkt des aus Petroläther umkrystallisierten Dibromids: 70°. Mischprobe. Reines Naphthalin (Schmelzp. 78°, Mischprobe) beim Umkrystalliseren aus Alkohol). Quelle des Naphthalins ist vielleicht ac-α,α'-Dibromtetralin.

Die Überführung des Dibromids in Dihydro-naphthalin mit Magnesium und Äther[2]) hat uns häufig trotz der genauen Angaben aus unbekannten Ursachen versagt. Wir lösten daher 60 g Bromid in 200 ccm Äther und 30 ccm Alkohol, gaben am Rückflußkühler unter gelinder Außenkühlung 100 g verkupferten Zinkstaub in kleinen Anteilen zu und kochten noch $^3/_4$ Stunden. Bei üblicher Aufarbeitung erhielten wir ein zunächst bromhaltiges braunes Rohprodukt und daraus durch einmalige Destillation im Vakuum regelmäßig 85 Proc. an reinem Kohlenwasserstoff.

Pseudo-nitrosit des Δ^1-Dihydro-naphthalins (I).

Zu 3 g Kohlenwasserstoff in 60 ccm Petroläther, die mit 45 ccm · 10-proc. Schwefelsäure unterschichtet sind, läßt man aus einem capillar ausgezogenen Tropftrichter bei Zimmertemperatur 6,5 g (= 4 Mol) Natriumnitrit in 10 ccm Wasser langsam unter ständigem guten Umrühren zufließen.[3]) Bei richtig geleiteter Operation wurden die gesamten nitrosen Gase absorbiert; allmählich scheidet sich unter leichter Grünfärbung des Lösungsmittels das Pseudonitrosit schwach gelb gefärbt an der Trennungsfläche ab. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol und Äther und erhält es als lockeres schneeweißes, leichtes direkt analysenreines Krystallpulver. Ausbeute: 2,8 g. Zersetzungspunkt: 95—96°.

---

[1]) Über die Bildung von Mischkrystallen aus den beiden Kohlenwasserstoffen vgl. B. **46**, 1051 (1913).

[2]) v. Braun u. Kirschbaum, a. a. O. S. 610.

[3]) Vgl. Wallach, A. **332**, 318 (1904). Mehr als 3 g auf einmal zu verarbeiten, fanden wir in diesem Fall mit Rücksicht auf die Ausbeute nicht ratsam.

Digitized by Google

Leicht löslich in Tetrachloräthan, zunehmend schwerer in Chloroform und Aceton, praktisch unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Durch Lösen in Tetrachloräthan von Zimmertemperatur und Überschichten mit Petroläther läßt es sich umkrystallisieren (Zersetzungspunkt unverändert). Erwärmen mit Lösungsmitteln zersetzt es nach vorübergehender Grünfärbung unter Abspaltung nitroser Gase.

0,1543 g Subst.: 0,3286 g CO_2, 0,0671 g H_2O. — 0,1564 g Subst.: 18,8 ccm N (22°, 756 mm).

$(C_{10}H_{10}N_2O_2)_2$	Ber. C 58,23	H 4,89	N 13,59
	Gef. „ 58,10	„ 4,87	„ 13,61.

Das Pseudonitrosit ist nicht sehr beständig. Beim Aufbewahren, selbst im Vakuum, beobachtet man schon nach ein bis zwei Tagen eine dauernd zunehmende Gelbfärbung, der ein Steigen des Zersetzungspunkts parallel geht. Eine $2^1/_2$ Monate alte Probe war bis auf geringe, rein weiße Reste (unverändertes Nitrosit, 98° Zersetzung) ätherlöslich geworden; das wieder isolierte erstarrte fast quantitativ zu Krystallen des α-Oximino-β-nitro-tetralins (s. dieses). Schmelzpunkt aus Benzol: 136° (138°, Zersetzung). Mischprobe.

Zur *Umsetzung mit Anilin* wurden 2,5 g in die siedende Lösung von 1,4 g der Base in 6 ccm Alkohol (96 Proc.) eingetragen und lösten sich momentan *ohne Gasentwicklung* dunkelrot. Im Vakuum blieb ein dunkelfarbiges, stark nach Anilin riechendes Öl; Anreiben mit Petroläther isolierte daraus 1,25 g 1-Oximino-2-nitro-tetralin (II). Schmelzp. (roh): 134—135°, Zersetzung; aus Benzol: 136°. Mischprobe. Bei dem sonst ganz gleich durchgeführten Versuch mit *Piperidin* (1,1 g) löste jede Zugabe des Nitrosits lebhafte Entwicklung von Stickoxydul aus; beim freiwilligen Verdunsten blieben von dunklem Öl durchsetzte Krystalle von 2-Nitro-dihydro-naphthalin V (s. dieses), die durch Waschen mit Methylalkohol auf Ton leicht zu reinigen waren. 1,25 g. Schmelzp. (roh): 50°. Mischprobe.

Aus einer 20-proc. Lösung des Kohlenwasserstoffs in *Eisessig*[1]) fällt beim langsamen Versetzen mit konz. wäßriger Nitritlösung (4 Mol) bei 0° das Pseudonitrosit in zunächst gelblicher, durch Waschen leicht zu reinigender Form nur in einer Ausbeute von 16—17 Proc., obwohl seine Ausscheidung schon nach Zugabe der ersten Tropfen Nitritlösung einsetzt. Der Rest ist in der gelben Mutterlauge als α-Oximino-β-nitro-tetralin enthalten und läßt sich durch Fällen mit Wasser so gut wie quantitativ als solches gewinnen. Ebensowenig eignet sich für eine einigermaßen glatte

[1]) Tönnies, B. 11, 1511 (1878).

Digitized by Google

Darstellung des Pseudonitrosits das Einleiten nitroser Gase in die stark gekühlte Lösung des Kohlenwasserstoffs in *Äther*[1]); bei zahlreichen, mannigfach abgeänderten Versuchen unter genauer Beachtung der von H. Wieland für diese Form der Reaktion gegebenen Winke krystallisierten nie über 20 Proc. an Pseudonitrosit, dazu von wechselndem, stets zu hohem Zersetzungspunkt aus; beigemengt ist ihm eine Verbindung, die bei mehrstündigem Digerieren mit Aceton von Zimmertemperatur zurückbleibt und *ohne Zersetzung* aus Benzol umkrystallisiert werden kann.[2]) Feines Krystallmehl. Schmelzp. 171—172°, Zersetzung (vgl. die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf den Kohlenwasserstoff). Die ätherische Mutterlauge enthält ein braunes Öl, das mit Eis halbfest wird, und bei der Destillation mit Wasserdampf[3]) zunächst ein Destillat mit starkem Geruch nach Dihydro-naphthalin, dann rasch erstarrendes β-Nitro-Δ^1-dihydro-naphthalin (1,4 g aus 5 g Kohlenwasserstoff, Schmelzp. 51—52°, Mischprobe) und als Rückstand ein dunkles, in der Kälte fast festes Harz lieferte.

ac.-2-Nitro-Δ^1-dihydronaphthalin (V)

fällt als gelbes, rasch in Nadeln erstarrendes Öl, wenn man 3 g Pseudonitrosit in 20 ccm eisgekühlte 10-proc. alkoholische Kalilauge allmählich einträgt, mit Wasser verdünnt, wobei die Lösung klar bleibt, und unter guter Kühlung vorsichtig ansäuert.[4]) Die Auflösung des Nitrosits erfolgt unter Rotfärbung ohne Gasentwicklung. Ausbeute 2,2 g. Schön ausgebildete, lange citronengelbe Spieße aus verdünntem Methylalkohol, intensiv zimtähnlich riechend. Schmelzp. 52°.

0,2616 g Subst.: 0,6568 g CO_2, 0,1253 g H_2O. — 0,2174 g Subst.: 14,6 ccm N (19°, 763 mm).

$C_{10}H_9NO_2$.	Ber. C 68,55	H 5,18	N 8,00
	Gef. „ 68,49	„ 5,36	„ 7,88.

Über die Entstehung bei der Einwirkung von Piperidin auf das Pseudo-nitrosit s. oben. Brom wird von dem Nitrokörper in Schwefelkohlenstoff nur sehr langsam und nicht glatt aufgenommen.

Wurden 0,5 g mit wasserhaltigem Eisessig und Zinkstaub reduziert[5]), so enthielt das Reaktionsprodukt geringe Mengen eines hochschmelzenden

---

[1]) Vergl. H. Wieland u. Mitarbeiter: B. 36, 2559 (1903); A. 329, 250 und 257 (1903); ebenda 424, 80, 86 u. 89 (1921).

[2]) Dennstedt u. Ahrens, B. 28, 1333 (1895) erwähnen ebenfalls ein höher schmelzendes Nebenprodukt, das das nach dieser Methode dargestellte Pseudo-nitrosit des Indens begleitet. Analyse und nähere Angaben fehlen.

[3]) Priebs, A. 225, 326 (1884); vgl. ferner Dennstedt u. Ahrens, B. 28, 1333 (1895).

[4]) Wieland, A. 329, 265 (1905).

[5]) Vgl. O. Wallach a. a. O.

Digitized by Google

(206°, Zersetzung), beim Anreiben mit Methylalkohol zurückbleibenden Körpers; die Lösung hinterließ beim Abdunsten stark öldurchtränkte weiße Täfelchen, die mit Tetrachlorkohlenstoff zu isolieren waren. Schmelzp. 83° (Schmelzpunkt des β-Tetralonoxims[1]): 86,5—87,5°); kurzes Erwärmen mit 10-proc. Schwefelsäure spaltete in β-Tetralon, nachgewiesen durch die unverkennbare blaue Farbreaktion der ätherischen Lösung mit wäßrigem Alkali und Luft[2]), und Hydroxylamin (Reduktion Fehlingscher Lösung). Die gleichen Reaktionen gaben Destillat bzw. Destillationsrückstand, als der ölig gebliebene Anteil der Reaktionsprodukte in 10-proc. Schwefelsäure mit Wasserdampf destilliert wurde.

ac.-1-Oximino-2-nitro-tetralin (II).

Seine Entstehung durch Umlagerung des festen Pseudonitrosits und seine Bildung bei der Nitrosierung in Eisessig wurde oben beschrieben; diese letztere Methode dürfte für die Darstellung größerer Mengen die bequemste sein. Aus dem reinen Pseudo-nitrosit entsteht es beim allmählichen Eintragen in die 15—20fache Menge siedenden absoluten Alkohols, wobei jeder Zusatz sich sofort löst, und fällt teils in weißen Flocken, teils als rasch erstarrendes bräunliches Öl, wenn man die erkaltete, zuletzt hellbraune Lösung mit viel Wasser versetzt. 2,7 g aus 3 g. Das Filtrat riecht deutlich nach dem Kohlenwasserstoff, der in kleiner Menge zurückgebildet wird. Stark durcheinandergewachsene, farblose spitze Pyramiden aus Benzol. Schmelzp. 136,5° (bei 138° lebhafte Zersetzung). Spielend löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig.

I. 0,2730 g Subst.[3]): 0,5843 g CO_2, 0,1207 g H_2O. — 0,1552 g Subst.: 18,2 ccm N (19°, 762 mm). — II. 0,1542 g Subst.: 17,9 ccm N (18°, 772 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O_3$	Ber. C 58,23	H 4,89	N 13,59	
	Gef. „ 58,39	„ 4,95	„ I. 13,74, II. 13,65.	

Aufspaltung zu Hydrozimt-o-carbonsäure (IV).[4]) Man kocht 1 g Nitroxim mit 60 ccm 25-proc. Schwefelsäure 15—20 Minuten bis zur klaren Lösung; dabei tritt intensiv ein an 2-Nitro-dihydro-naphthalin erinnernder Geruch auf, ohne daß

[1]) B. 54, 61 (1921).

[2]) Straus u. Rohrbacher, B. 54, 61 (1921).

[3]) Subst. I war durch Nitrosierung in Eisessig, II aus dem Pseudonitrosit mit Alkohol gewonnen.

[4]) Die *Spaltung in das freie Nitroketon* wurde auch nach einer von H. Wieland [B. 36, 2562 (1903)] angegebenen Methode durch Kochen von 1 g mit 100 ccm konz. Salzsäure und 1,3 g Zinnchlorür vergeblich versucht.

Digitized by Google

der Nitrokörper auch nur in Spuren nachzuweisen wäre. Beim Erkalten krystallisiert die Säure leicht gefärbt und wird durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Tierkohlezusatz gereinigt. 1,35 g aus 2 g. Schmelzp. 165—166°.

0,2068 g Subst.: 0,4685 g CO_2, 0,1001 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_4$	Ber. C 61,84	H 5,19
	Gef. „ 61,80	„ 5,42.

Das Filtrat der rohen Säure reduziert stark Fehlingsche Lösung, gibt aber mit Diazobenzolsulfosäure in eiskalter alkalischer Lösung keine, auf die Anwesenheit primärer oder sekundärer Nitrokörper hinweisende Färbung.

Bei der quantitativen Bestimmung des gebildeten Hydroxylamins nach Raschig[1]) wurden für den 5. Teil der Lösung aus 1 g zersetzter Substanz 39,4 ccm $^n/_{10}$-Permanganat verbraucht. Ber. für $2NH_2OH$: 38,8 ccm; für die gesamte saure Lösung bei einem andern Versuch mit 1 g 192 ccm.

Wurde 1 g *1-Oximino-2-nitro-hydrinden*[2]) (VII) in genau gleicher Weise gespalten, so kuppelte die erhaltene Lösung ätzalkalisch dunkelrot mit Diazobenzolsulfosäure. Verbrauch an $^n/_{10}$-Permanganat von 100 ccm der dreimal ausgeätherten Lösung: 50 ccm statt ber. für $2NH_2OH$: 41 ccm, nach weiterem zweimaligen Ausäthern: 34 ccm. Auch nach wiederholtem erneuten Behandeln mit Äther kuppelte die Lösung noch deutlich. Die quantitative Bestimmung des Hydroxylamins wird hier demnach durch die Anwesenheit einer leicht löslichen kuppelnden Verbindung, offenbar der *aci*-Form eines Nitrokörpers, gestört, läßt aber erkennen, daß der Stickstoff des Nitroxims nur zum Teil als Hydroxylamin austritt. Phenylessig-o-carbonsäure wurde nicht gefunden.

Bis-nitrosochlorid des Δ^1-Dihydro-naphthalins (XIV).

Das in Kältemischung gekühlte Gemisch aus 3 g Kohlenwasserstoff (mehr zu verarbeiten ist nicht rätlich) und 3 g Amylnitrit wird tropfenweise und sehr langsam (sonst erfolgt trotz der Kühlung stürmische Zersetzung) mit 5—6 ccm eiskalter rauchender Salzsäure versetzt. Es beginnt sofort die Abscheidung eines hellgelben, im weiteren Verlauf tiefgrün und zähflüssig werdenden Öls. Man dekantiert nach Zugabe von

[1]) A. **241**, 190 (1887).

[2]) Dennstedt u. Ahrens, a. a. O. Das als Ausgangsmaterial für dieses Nitroxim benötigte *Pseudonitrosit des Indens* [D. u. A., a. a. O., ferner Wallach, A. **336**, 2 (1904)] entstand nach dem für die Nitrosierung des Dihydro-naphthalins in dieser Arbeit benutzten Verfahren, das Wallach ebenfalls beim Inden anwandte, quantitativ; Wallach u. Beschke (a. a. O.) gaben die Ausbeute nur mit 45 Proc. an. Zersetzungsp. 107—109°.

Digitized by Google

etwas gekühltem Methylalkohol und reibt mit überschüssigem Äther an, der sich intensiv grün färbt und das Nitrosochlorid als feines Krystallmehl zurückläßt; die Mutterlauge enthält ein zunächst dünnflüssiges und smaragdgrünes, bald unter Dunkelfärbung verschmierendes Öl.[1]) Man kann das dekantierte ölige Reaktionsprodukt auch in wenig Chloroform aufnehmen und durch Überschichten mit reichlich überschüssigem Methylalkohol krystallisiert erhalten. Ausbeute höchstens 15 Proc., die sich auch bei mannigfach abgeänderten Bedingungen (z. B. stärkerer Überschuß an Amylnitrit, Nitrosierung in Methylalkohol- oder Eisessiglösung, Verwendung von Äthylnitrit)[2]) nur gelegentlich unwesentlich steigern ließ. Das zunächst rein weiße Produkt färbt sich nach kurzer Zeit schwach rötlich, ist in dieser Form dann aber haltbar.

Löslich in der Kälte nur in Chloroform; umkrystallisierbar aus Chloroform-Methylalkohol (s. oben) oder aus siedendem Benzol, aus diesem aber stets schwach rötlich gefärbt. Zersetzungspunkt (*sehr* stark von der Art des Erhitzens abhängig und daher wenig charakteristisch) 128—129°.

0,2324 g Subst.: 0,5268 g CO_2, 0,1110 g H_2O. — 0,2116 g Subst.: 13,3 ccm N (23°, 764 mm). — 0,1503 g Subst.: 0,1114 g AgCl.

$C_{10}H_{10}ONCl$	Ber. C 61,37	H 5,15	N 7,16	Cl 18,13
	Gef. „ 61,84	„ 5,34	„ 7,29	„ 18,33.

Beim Kochen von 0,3 g mit 0,5 g Piperidin in 10 ccm Alkohol erfolgte ganz allmählich Lösung mit rotbrauner Farbe. Das *Nitrolamin* (XV) fiel aus der erkalteten Lösung bei vorsichtigem Wasserzusatz als graues, beim Reiben schnell erstarrendes Öl. 0,4 g. Farblose, glänzende, sich verfilzende Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp. 171—172°. Spielend löslich in Äther und Aceton, schwerer in Benzol. Löslich in verdünnten Säuren und mit Ammoniak unverändert wieder fällbar.

0,1904 g Subst.: 0,5136 g CO_2, 0,1425 g H_2O. — 0,1553 g Subst.: 15,15 ccm N (16°, 761 mm).

$C_{15}H_{20}ON_2$	Ber. C 73,72	H 8,25	N 11,47
	Gef. „ 73,59	„ 8,37	„ 11,41.

Bis-nitrosochlorid des Indens (XVI).

Man erhält es mit 30 Proc. Ausbeute aus 10 g Inden, 10 ccm Äthylnitrit in 10 ccm Eisessig bei tropfenweiser Zugabe

[1]) Nitrosochlorid ließ sich in ihr nicht durch die so glatt verlaufende Umsetzung mit Piperidin als Nitrolamin (s. dieses) nachweisen.

[2]) Vgl. O. Wallach, Terpene und Campher, S. 66 (1909).

Digitized by Google

von 20 ccm konz. Salzsäure unter starker Kühlung; das zunächst ausgeschiedene, zähe grüne Öl wird mit Äther angerieben. Weißes oder schwach rötliches Krystallpulver. Umkrystallisierbar unter starken Verlusten durch Eintragen von höchstens 1 g in 100 ccm vorgewärmtes Chloroform und rasches Einkühlen der mit dem gleichen Volum Äther versetzten Lösung. Schneeweiße Sternchen, die sich gegen 180° langsam schwarz gefärbt haben.

0,1548 g Subst.: 10,3 ccm N (18°, 750 mm). — 0,1822 g Subst.: 0,1458 g AgCl.

$[C_9H_7NOCl]_2$	Ber. N 7,75	Cl 19,68
	Gef. „ 7,70	„ 19,79.

Das *Nitrolamin* (XVII) erhält man in üblicher Weise durch kurzes Kochen mit $2^1/_2$ Mol. Piperidin in äthylalkoholischer Lösung; die zunächst dunkle ölige Fällung mit Wasser wird zur Reinigung aus verdünnter essigsaurer Lösung mit Ammoniak gefällt. Lange Spieße aus Methylalkohol, meist leicht grau oder rötlich gefärbt. Schmelzp. 155—156°.

0,1424 g Subst.: 0,3786 g CO_2, 0,0992 g H_2O. — 0,1437 g Subst.: 14,9 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{14}H_{16}N_2O$	Ber. C 73,04	H 7,82	N 12,17
	Gef. „ 72,53	„ 7,79	„ 11,97.

Δ^1-Dihydro-naphthalin und Stickstoffdioxyd.

Wurde in die stark gekühlte Lösung von 10 g des Kohlenwasserstoffs in 10 ccm Aceton Stickstoffdioxyd (aus Bleinitrat) eingeleitet, bis die anfänglich grüne, dann gelbe Lösung braun und zähflüssig geworden war, so schied sich allmählich ein weißes Krystallmehl ab, das nach 24 Stunden abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Ausbeute 1,2 g. Der Körper läßt sich *ohne* Zersetzung aus siedendem Benzol umkrystallisieren. Feines, rein weißes Krystallmehl. Schmelzp. 172—173° unter Zersetzung.

3,568 mg Subst.: 8,38 mg CO_2, 1,78 mg H_2O. — 2,802 mg Subst: 0,220 ccm N (10°, 755 mm).

Gef.	C 64,55	H 5,63	N 9,49.

Mit der Formel eines Dinitrürs (ber. C 54,03, H 4,54, N 12,60) wären die Zahlen nur unter der wenig wahrscheinlichen Annahme allenfalls in Einklang zu bringen, daß dieses 1 Mol. Krystallbenzol auch bei 70° im Vakuum nicht abgegeben hat (ber. hierfür: C 64,00, H 5,30 N 9,30). Mit methylalkoholischem Kali und mit Piperidin in Äthylalkohol entstanden 30—40 Proc. an 2-Nitro-Δ^1-dihydro-naphthalin, so daß ein Stickstoffatom zweifellos als β-ständige Nitrogruppe im hydrierten Kern vorliegt. Der

Digitized by Google

gleiche Körper entstand stets bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auch unter mannigfach abgeänderten Bedingungen, ferner bei Versuchen zur Darstellung eines Nitrosats[1]) und, wie bereits erwähnt, als Nebenprodukt bei der Darstellung des Pseudo-nitrosits in Äther.[2])

2-Oximino-α-tetralon (XIX).[3])

Molekulare Mengen von α-Tetralon (6 g) und Amylnitrit (4,8 g)[4]) in 40 ccm wasserfreiem Äther werden unter Eiskühlung zu einer Lösung von 1,6 g Kalium (1 Mol) und 11 ccm (2 Mol) absolutem Alkohol und 60 ccm wasserfreiem Äther langsam unter Umschütteln hinzugegeben.[5]) Das tief chokoladenfarbene Kaliumsalz des Oximinoketons wird nach 12 stündigem Stehen in der Kälte abgesaugt und gut mit Äther gewaschen; es bildet trocken ein rotbraunes Pulver, leichtlöslich in Wasser und Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol, aus dem es aus meist leicht grün gefärbter Lösung in hellen Nadeln anschießt. Die Kohlensäure der Luft verändert es rasch unter Gelbfärbung. Ausbeute: 5,7 g = 63 Proc. d. Th.

Wird die rotbraune Lösung des rohen Kaliumsalzes in wenig Wasser unter Zugabe von Eis mit höchstens 5-proc. Salzsäure vorsichtig angesäuert, so fällt das *freie Oximinoketon* in hellgeben Flocken, wird nach kurzer Zeit abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gedeckt. 3,6 g — 48,6 Proc. d. Th. Zersetzungspunkt etwa 135°. Leicht löslich in Methylalkohol, heißem Benzol und in kochendem Wasser, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. Infolge der Schwerlöslichkeit in Äther lassen sich die in der angesäuerten Flüssigkeit gelöst gebliebenen Anteile nicht gewinnen. Aus der leicht grünbraun gefärbten Lösung in der 10fachen Menge heißen Benzols

---

[1]) O. Wallach, A. 245, 258 (1888).

[2]) Vgl. S. 157.

[3]) Nach Versuchen von Otto Bernoully.

[4]) Ein Überschuß von Amylnitrit ist sorgfältig zu vermeiden, da er sich aus dem voluminösen Kaliumsalz mit Äther nur schwer herauswaschen läßt und bei der Darstellung des freien Oxims zu braunen, etwas verschmierten Produkten führt, die sich nur unter großen Verlusten umkrystallisieren lassen. Es empfiehlt sich daher beim geringsten Geruch nach Amylnitrit im Rohprodukt trocken zu Pulvern und nochmals sorgfältig mit Äther zu waschen.

[5]) Nach W. Wislicenus, B. 41, 3335 (1908).

Digitized by Google

krystallisiert das Oxim ohne große Verluste in feinen, weißen Nadeln. Schmelzpunkt (bei raschem Erhitzen) 140° scharf, 141° Zersetzung unter Gasentwicklung. Aus der eingeengten Benzolmutterlauge lassen sich noch geringe Mengen gewinnen, die oberflächlich violett gefärbt, aber fast rein sind.

0,3456 g Subst.: 0,8634 g CO_2, 0,1630 g H_2O. — 0,2784 g Subst.: 19,3 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{10}H_9O_2N$	Ber. C 68,50	H 5,17	N 8,00
	Gef. „ 68,30	„ 5,27	„ 7,95.

Das *reine* Oxim ist recht beständig, verträgt selbst längeres Kochen mit Wasser und längeres trocknes Erhitzen auf 100°. Erst nach etwa 3 Stunden färbt es sich oberflächlich leicht violett und löst sich dann in Alkali mit tiefgrüner Farbe (statt gelb). In Soda ist es unlöslich. Über die Verbindungen mit Basen s. d. theoretischen Teil.

Versuche, das Oximinoketon nach der Vorschrift von Kipping für die Darstellung des α-Tetralonoxims in das Dioxim eines 1,2-Diketo-tetralins überzuführen, blieben vorerst erfolglos; die *Spaltung des Oximinoketons* in Hydroxylamin und das primär zu erwartende Diketon hat weder nach dem von Perkin jun.[1]) für Isonitroso-α-hydrindon ausgearbeiteten Verfahren mit Formaldhyd und Salzsäure, noch mit Salzsäure allein bisher zu einheitlichen Produkten geführt.

Kondensation von α-Tetralon mit Äthylnitrat.

Gibt man 3,2 g α-Tetralon und 1,5 g Äthylnitrat in 75 ccm wasserfreiem Äther in Kältemischung langsam zu der aus 1,2 g Kalium, 4,5 ccm absolutem Alkohol und 30 ccm Äther in üblicher Weise[2]) bereiteten Äthylatlösung, so beginnt unter Braunfärbung bald die Abscheidung des *aci*-Nitro-α-tetralon-kaliums. Nach 12stündigem Stehen in der Kälte wurde unter tunlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit, abgesaugt und gründlich mit Äther gewaschen. Ausbeute 3,5 g bräunlich-rotes krystallinisches Pulver. Das Salz kuppelt in ätzalkalischer (nicht in sodaalkalischer) Lösung mit Diazobenzolsulfosäure intensiv blaustichig rot. Aus Alkohol, der es schwer aufnimmt, schied es sich zunächst als feinkrystallines goldgelbes Pulver ab, enthielt aber bereits um 1 Proc. zuviel Stickstoff und war bei

[1]) Soc. **101**, 232 (1912).
[2]) B. **41**, 3336 (1908) und **43**, 1827 (1910).

Digitized by Google

erneuter Krystallisation vollständig in Kaliumnitrit[1])[2]) übergegangen.

Wurde eine etwa 15-proc. wäßrige Lösung des Salzes in stark gekühlte 5-proc. Schwefelsäure eingetropft, so entstand eine rasch erstarrende hellgelbe Fällung, die aber beim Absaugen auf dem Filter bereits zusammenbackte. Benzol nahm die Hauptmenge mit dunkelbrauner Farbe und stechendem Geruch auf; ungelöst blieb in schlechter Ausbeute die *γ-Phenyl-o-carbonsäure-propyl-nitrolsäure* (XII). Schön ausgebildete seidenweiche glänzende farblose Nädelchen aus Methylalkohol. Zersetzungspunkt (stark abhängig von der Art des Erhitzens): 104—106° unter Abspaltung nitroser Gase. Soda und Ätzalkali lösen gelb; die Lösungen kuppeln nicht mit Diazobenzolsulfosäure.

0,1207 g Subst.: 0,2220 g CO_2, 0,0478 g H_2O. — 0,1320 g Subst.: 13,5 ccm N (16,5°, 763 mm).

$C_{10}H_{10}O_5N_2$	Ber. C 50,41	H 4,23	N 11,76
	Gef. „ 50,18	„ 4,43	„ 12,12.

Anscheinend unverändert gelang uns gelegentlich die Isolierung des Nitroketons nur, als wir höchstens 0,5 g des Salzes in Wasser mit 5-proc. Schwefelsäure vorsichtig mit Congo als Indicator ansäuerten. Die rasch erstarrte, leicht grünlich getönte Fällung ließ sich unverändert absaugen und trocknen. Schmelzp. 71° Zersetzung. Die gelbe Lösung in Ätzalkali kuppelte blaurot. Löslich in der Kälte nur in Tetrachloräthan; mit Benzol in der Wärme erfolgte nach intensiver Grünfärbung Zersetzung und Abspaltung nitroser Gase; kochender Methylalkohol löste ohne sichtbare Zersetzung; beim Erkalten krystallisierte die Nitrolsäure. (Zersetzungsp. 104 bis 106°). Nach mehrtägigem Stehen waren auch diese Präparate des Nitroketons gedunkelt und nicht mehr klar in Alkali löslich.

---

[1]) Über einen analogen Zerfall des *aci*-Nitro-fluoren-kaliums, der zwar wesentlich langsamer erfolgt, aber ebenfalls durch alkoholische Lösung besonders begünstigt erscheint, s. B. **41**, 3339 (1908). Als zweites Spaltstück sollte demnach 1,2-Diketo-tetralin auftreten, das nach den Ergebnissen der folgenden Arbeit in β-Naphtho-hydrochinon übergehen dürfte.

[2]) Im Sommer erfolgte gelegentlich schon bei der Isolierung des roten Salzes rasche Zersetzung.

Digitized by Google

Über alicyclisches 1-Oxy-α-tetralon und β-Naphthohydrochinon; ein Beitrag zur Autoxydation mehrwertiger Phenole;

6. Mitteilung[1]) über Abkömmlinge hydrierter Naphthaline.

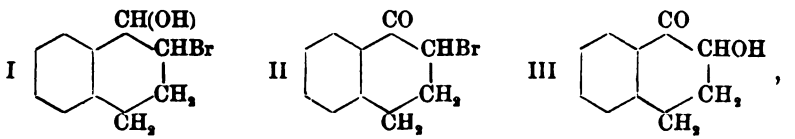
von *Fritz Straus*, *Otto Bernoully* und *Paul Mautner*.

Mit 2 Figuren im Text.

[Aus dem Chemischen Institut der Handelshochschule Berlin und dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau.]

(Eingelaufen am 16. Juni 1925.)

Mit früheren Arbeiten auf diesem Gebiet besteht der folgende Zusammenhang: Vor einiger Zeit ist, vom Δ^1-Dihydronaphthalin aus, das 1-Brom-α-tetralon II durch Oxydation des Bromhydrins I zugänglich geworden[2]);



das gebromte Keton sollte, worauf damals schon aufmerksam gemacht wurde, nach den allgemeinen Erfahrungen über Abkömmlinge partiell hydrierter Naphthaline ein cyclisches Analogon des Phenacylbromids sein, und sich diesem überaus reaktionsfähigen Keton in seinem Verhalten anschließen. Tastende Versuche, die damals nur kurz erwähnt worden sind, und über die einiges Weitere in dieser Arbeit mitgeteilt ist, deuteten, besonders bei der Einwirkung von Alkalien, eine Gruppe von Reaktionen an, die sich durch charakteristische Färbungen und begleitende Autoxydationserscheinungen verrieten und mit ähnlichen Beobachtungen beim β-Tetralon[3]) zusammen zu gehören schienen; man hatte den Eindruck, daß

[1]) 5. Mitteilung: A. 444, 146 (1925).
[2]) Straus u. Rohrbacher, B. 54, 44 (1921).
[3]) a. a. O. S. 46.

Digitized by Google

besondere für das Ringsystem des Tetralins charakteristische Bindungsverhältnisse sich hier auswirkten. Die Erscheinungen waren nicht ohne weiteres zu deuten und sind experimentell schwierig zu behandeln; es schien uns daher zweckmäßig, um festen Boden zu gewinnen, zunächst auf die Reindarstellung des ac. 1-Oxy-α-tetralons III als eines der wahrscheinlichsten Produkte bei der Hydrolyse des Halogens hinzuarbeiten. In dieser Richtung sind die Erwartungen nicht erfüllt worden: das Oxyketon hat nach den bisherigen Erfahrungen mit diesen Abwandlungen des Bromketons unmittelbar anscheinend nichts zu tun; es ist aber, unabhängig davon, der Träger unerwarteter und an den partiell hydrierten Naphthalinring gebundener[1]) Reaktionen.

Man gelangt zu dem Oxyketon, wie in ähnlichen Fällen[2]), auf dem Umweg über das Acetat, am besten durch Umsetzung des Bromketons mit Natriumacetat in siedendem Eisessig; die Bedingungen sind aber recht subtile.

Das Oxyketon selbst (III) ist eine im Hochvakuum destillierbare, schön krystallisierte, aber niedrig schmelzende Verbindung, leicht in Wasser löslich, und zeigt die für Ketole typischen Reduktionswirkungen. Seine Haltbarkeit ist beschränkt; da es aber aus solchen, beim Aufbewahren zerflossenen Präparaten durch Destillation fast quantitativ regeneriert werden kann, liegen wohl nur Veränderungen zugrunde, die mit einem Übergang in isomere oder polymere Formen zusammenhängen.[3])

Das Verhalten des Oxytetralons wird von zwei Reaktionen beherrscht: seiner glatten Umwandlung in β-Naphthol und seiner Autoxydierbarkeit in alkalischer Lösung. Beide lassen bereits für die Verseifung des Acetats nur eine sehr enge Wahl; sie haben saure Agenzien, auch die notwendige energische Einwirkung von Wasser ausgeschlossen, und die alkalische Ver-

[1]) Der entsprechende Ketonalkohol des Hydrindens ist vor kurzem auf Veranlassung des einen von uns (Str.) von F. Ishiwara [J. pr. 108, 194 (1924)] dargestellt worden. Eine Untersuchung seiner Umsetzungen unter dem Gesichtspunkt des Vergleichs mit dem Naphthalinderivat steht noch aus.

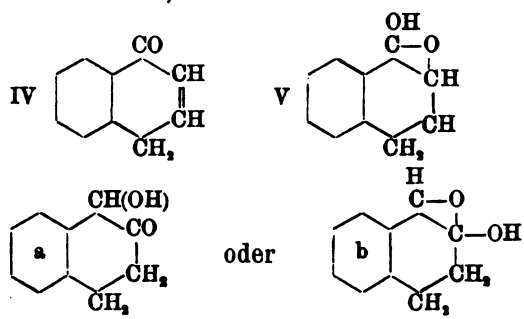
[2]) Vgl. Evans, Am. 35, 118 (1906).

[3]) Vgl. Bergmann u. Ludewig, A. 436, 175 (1924). Ferner die Beobachtungen von Staudinger u. Ruzicka über polymere Ketoalkohole der Pentamethylenreihe, Helv. 7, 380 u. 387 (1924).

Digitized by Google

seifung, die überraschend leicht, schon mit Soda in der Kälte erfolgt, auf peinliche Fernhaltung von Sauerstoff angewiesen.

Der Übergang in β-Naphthol ist eine Säurewirkung und erfolgt quantitativ beim gelinden Erwärmen des Oxyketons oder seines Acetats mit konz. Salzsäure. Rein formal stellt die Reaktion die Rückbildung eines aromatischen aus einem partiell hydrierten System durch Wasserabspaltung dar; ihre Besonderheit liegt darin, daß sie zur Bildung von β- und nicht von α-Naphthol führt, daß also gerade der Sauerstoff an dem weniger hoch oxydierten Kohlenstoffatom erhalten geblieben ist. Von vornherein läge es am nächsten, den Austritt von Wasser aus dem Molekül des Oxyketons entweder unter Beteiligung des Nachbarkohlenstoffatoms nach IV, oder als Zerfall der Cycloform VI zu formulieren[1]); auf beiden Wegen kann aber nur α-Naphthol entstehen, das indessen auch als Nebenprodukt



nicht nachzuweisen ist. Man muß also die erste Einwirkung der Säure in einer ähnlichen intramolekularen Cannizzaroschen Reaktion nach VIa oder b sehen, wie sie, ebenfalls in saurer Lösung, den Übergang von Mandelsäure- bzw. Milchsäurealdehyd in Benzoylcarbinol und Acetol bedingt.[2,3]) Allerdings

[1]) Eine ähnliche Spaltung ist zwar bei den beiden bekannten Oxyden der Dihydronaphthaline selbst nicht beobachtet worden, es wäre aber durchaus möglich, daß die Valenzbeanspruchung durch das Hydroxyl die Bindung des Brückensauerstoffs gelockert hat und damit die Wasserabspaltung erleichtert. Über die Beständigkeit derartiger Cycloacetalformen in saurer Lösung vgl. Scheibler u. Fischer, B. 55, 2907 (1922).

[2]) Nef, A. 335, 247 (1904); ferner Evans a. a. O. Vgl. auch Pummerer u. Gump, B. 56, 1000 (1923) über die Erklärung der Lävulinsäurebildung aus Hexosen.

[3]) Die Darstellung des isomeren ac. α-Oxy-β-tetralons wäre unter diesem Gesichtspunkt von Wert. Dahingehende Versuche, die vom β-Tetralon

Digitized by Google

entspricht gerade das Oxytetralon der stabilen Form in der offenen Kette. Trotz der ausschließlichen Bildung von β-Naphthol könnte sehr wohl ein Gleichgewicht zwischen den Formen III bzw. V und VI sich einstellen, wenn einzig VI weiteren Zerfall erleidet; bei der Unbeständigkeit des β-Tetralons im Vergleich mit seinem α-Isomeren läge ein solches Verhalten durchaus im Bereiche der Möglichkeit.

Der Übergang des Oxyketons in β-Naphthol bildet bereits bei der Darstellung seines Acetats aus dem Bromtetralon eine bisher nicht überwundene Schwierigkeit und ist die Ursache für die wenig günstigen Ausbeuten; sie ist auch hier nur auf die freie Mineralsäure zurückzuführen, die aus dem gebildeten Bromalkali mit Eisessig im Gleichgewicht entstehen muß, während ohne Bromkaliumzusatz das Acetat beim Kochen mit Eisessig und Alkaliacetat vollkommen beständig ist. Nur bei der Umsetzung des Bromketons selbst ist das als Nebenprodukt entstehende β-Naphthol stets von kleinen Mengen α-Naphthol in recht konstantem Verhältnis begleitet; wir konnten aber nachweisen, daß hier zwei Reaktionen, die nichts miteinander zu tun haben, unabhängig nebeneinander verlaufen, und daß die Bildung des α-Naphthols nicht erst bei dem Acetat, sondern schon bei dem Bromketon einsetzt; es entsteht nämlich ausschließlich, d. h. ohne das sonst überwiegende β-Isomere, wenn alkoholische Lösungen von Alkaliacetaten, in denen freie Mineralsäure nicht entstehen kann, auf das Bromketon zur Einwirkung kommen, und verdankt seine Entstehung wohl einer geringen Bromwasserstoffabspaltung nach einer Zwischenform IV.

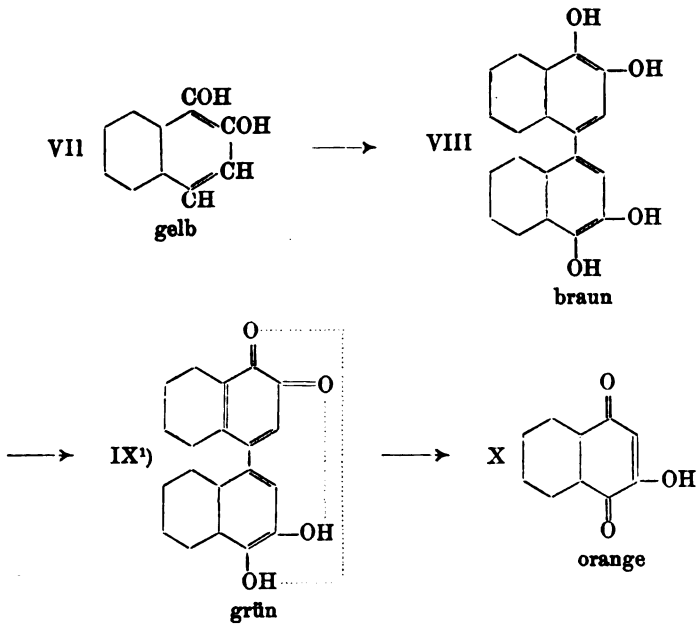
Die *Autoxydation des Oxyketons* III setzt in ätzalkalischer Lösung unter starker Selbsterwärmung sehr lebhaft ein; dabei wird in kürzester Zeit eine ganze Skala von Farben über Gelb, Braun, Grün bis schließlich einem bleibenden Orange durchlaufen. Es ist nach vielen vergeblichen Versuchen auf verhältnismäßig einfache Weise gelungen, in die sich hierbei abspielenden Vorgänge Einblick zu gewinnen, indem wir das Oxyketon mit abgemessenen und auf stöchiometrische Sauerstoffmengen abgestimmten Luftmengen umsetzten. Die gesamten Übergänge werden durch die nebenstehende Formelreihe dargestellt, bei der auch jeweils die zu jeder Stufe gehörige Farbe der alkalischen Lösung vermerkt ist.

Das erste, mit einem Äquivalent Sauerstoff zu fassende Oxydationspropukt ist demnach β-Naphthohydrochinon VII.

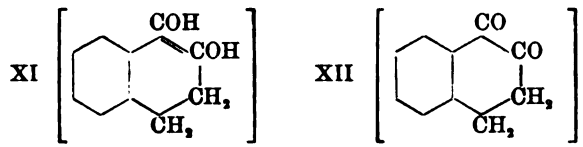
---

und seinen Bromierungsprodukten ausgehen müßten, sind bei der schwierigen Zugänglichkeit dieses Ketons bis jetzt nicht ausgeführt worden.

Digitized by Google



Der Sauerstoff dehydriert entweder ein in der alkalischen Lösung möglicherweise vorhandenes ungesättigtes Dienol XI[2]) unmittelbar zum Naphthalinderivat VII oder auf dem Umweg über 1,2-Diketotetralin XII, das sich als Diketoform eines Phenols[3]) unter dem Einfluß des Alkalis momentan zu VII isomerisieren würde.



Wir neigen zu der ersteren Annahme, einmal wegen des schnellen Verlaufs der Dehydrierung, der, mit der Autoxydation von Ketonalkoholen zu 1,2-Diketonen verglichen[4]), ungewöhnlich erschiene, dann aber, weil in

---

[1]) Mit der Oxydation zu X wäre die Formulierung als Para-chinon besser zu vereinbaren; Formel IX betont die Bildung durch Polymerisation des β-Naphtho-chinons. Zu einer Entscheidung für eine der beiden Formulierungen fehlen bis jetzt experimentelle Unterlagen.

[2]) Der Versuch, eine solche Form etwa durch Alkylieren des Oxyketons in stark alkalischer Lösung nachzuweisen, steht noch aus.

[3]) Vgl. hierzu Scheibler u. Emden, A. 434, 272 (1923).

[4]) Vgl. z. B. die Bildung von Furil aus Furoin, E. Fischer, A. 211, 221 (1882); ferner Staudinger und Ruzicka, Helv. 7, 220 u. 387 (1924).

Digitized by Google

Sodalösung die Autoxydation des Naphthalinderivates einen ganz anderen Verlauf nimmt, der allerdings im einzelnen noch aufzuklären ist und bei dem ebenso rasch ein tief indigoblaues, von dem Alkali leicht weiter verändertes Zwischenprodukt (Diketon und Benzilsäureumlagerung?) entsteht.

Die Autoxydation des Oxytetralons mündet demnach in die Reihe der Autoxydationsvorgänge ein, die vom β-Naphthohydrochinon ihren Ausgangspunkt nehmen und auch von anderer Seite schon beobachtet worden sind, ohne daß versucht wurde, ihren Verlauf aufzuklären.[1]) Er ist überraschend, weil er praktisch quantitativ in die Reihe des Dinaphthyls führt. Das 3,4-3′,4′-Tetraoxy-1,1′-dinaphthyl VIII läßt sich mit einem Äquivalent Sauerstoff in einer Ausbeute von 80 Proc. isolieren und ist auf Kosten einer leichten Überoxydation nur von geringen Mengen des unveränderten Dioxynaphthalins begleitet. Noch glatter erfolgt die weitere Dehydrierung des Tetraoxydinaphthyls zu dem Chinhydron IX.[2]) Unter sonst ganz gleichen Bedingungen führt also die Dehydrierung eines 1,2-Diphenols einmal zur Chinonbildung, das andere Mal zu einer Kernkondensation, obwohl auch beim β-Naphthohydrochinon der erstere Weg offen steht. Kernkondensation ist bei der Oxydation von Phenolen häufig beobachtet worden[3]), ist aber meist an bestimmte Oxydationsmittel, wie z. B. Ferricyankalium,

[1]) Vgl. Liebermanu u. Jacobsen, A. 211, 58 (1882); Russig, J. pr. 62, 55 (1900); Bamberger, Baum u. Schlein, ebenda 105, 274 (1922). Wie im Versuchsteil ausgeführt ist, haben wir die in der Literatur über dieses Phenol schwankenden Angaben dahin richtigstellen können, daß die ursprünglich von Liebermann und Jacobsen beschriebene niedrigschmelzende Form (60°) ein für ein Phenol allerdings recht ungewöhnliches, übrigens wenig beständiges Monohydrat darstellt, und daß der neuerdings von E. Bamberger und Mitarbeitern festgestellte höhere Schmelzpunkt (102,5°) der wasserfreien Form zukommt. Die Vorwürfe gegen die ursprünglichen Entdecker (L. u. J.) bestehen also in dieser Form nicht zu Recht; auch sind die von Bamberger gezogenen Schlüsse, die gewisse Reaktionen einer Verunreinigung der niedrigschmelzenden Form zuschreiben wollen, nicht haltbar, da beide Formen sich bei allen Reaktionen gleich verhalten. Unsere Beobachtungen waren vor Erscheinen der Arbeit von B. abgeschlossen.

[2]) Über die ihm zugeschriebene Formel vgl. später.

[3]) Vgl. von neueren Arbeiten hierzu Willstätter u. Kalb, B. 38, 1234 (1905); v. Auwers u. Mitarbeiter B. 38, 234 (1905) und B. 57, 1270 (1924); Morgan u. Vinning, Soc. 119, 1707 (1921); Fichter u. Mitarbeiter, Helv. 7, 131 (1924) u. a.

Digitized by Google

Eisenchlorid u. a. gebunden; als Ergebnis einer Autoxydation in barytalkalischer Lösung hat sie Harries[1]) beim Pyrogallol nachweisen können, dem sich das β-Naphthohydrochinon demnach am nächsten anzuschließen scheint. Auf Möglichkeiten ganz anderer Art deuten aber Beobachtungen bei der Bildung der Naphthalinsäure X hin.

Ihre Stellung ist in dem komplizierten Spiel der Oxydationsvorgänge vorerst nicht so eindeutig festzulegen, wie die der bisher besprochenen Stufen. Ein prinzipieller Unterschied liegt schon darin, daß ihre Entstehung, einerlei wo sie einsetzt, Sauerstoffaufnahme voraussetzt, während die übrigen Reaktionen eine fortlaufende Kette von Dehydrierungen darstellen. Sie ist selbst gegen Sauerstoff beständig, ist stets unter den Produkten der Einwirkung überschüssigen Sauerstoffs aufgefunden worden, und insofern sicher mit Recht als ein Endprodukt zu bezeichnen; wir haben aber feststellen müssen, daß sie durch Autoxydation des Chinhydrons[2]) höchstens in einer Ausbeute von 10 Proc. zu isolieren ist und daß überwiegend noch unaufgeklärte[3]), zum Teil wasserlösliche Produkte entstanden sind, wenn auch die Endfarbe der oxydierten Lösungen das Orange ihrer Alkalisalze zeigt. Die Weiteroxydation des Chinhydrons verläuft ferner, wie auch die Kurve 5 (S. 173) erkennen läßt, zwar immer noch schnell, aber doch wesentlich langsamer, wie die vorangehenden Stufenreaktionen, und ist nicht mit berechneten Sauerstoffmengen durchzuführen; ob die Naphthalinsäure dabei überhaupt als unmittelbares Produkt der Sauerstoffaufnahme entsteht, oder durch sekundäre Umsetzung zwischen Spaltprodukten gebildet wird, ist solange nicht zu klären, als über die feinere Struktur des Chinhydrons selbst noch Zweifel bestehen.[4]) Dazu kommt ein Zweites. Je

[1]) B. 35, 2954 (1902).

[2]) Die Bildung von Naphthalinsäure durch Autoxydation des Chinhydrons IX kann nur insofern als bekannt bezeichnet werden, als Hooker u. Walsh [Soc. 65, 323 (1894)] ihre Bildung durch Autoxydation des Dinaphthyl-dichinons XIII (S. 177) nachgewiesen haben, dieses letztere aber mit Alkali zunächst in das Chinhydron übergeht; vgl. darüber den Versuchsteil.

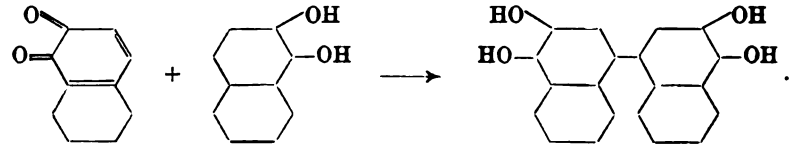
[3]) Unter den Nebenprodukten ist nur das Auftreten geringer Mengen Iso-cumarin-carbonsäure [B. 25, 896 (1892)] mit einiger Sicherheit festgestellt worden.

[4]) Vgl. die späteren Ausführungen hierüber.

Digitized by Google

weiter man mit der Einwirkung *überschüssigen* Sauerstoffes gegen den Anfang der Reihe, also das Oxytetralon zurückgeht, um so besser wird die Ausbeute an Naphthalinsäure und um so rascher wird diese Endstufe erreicht. So lassen sich etwa 50—60 Proc. aus dem Oxytetralon und dem β-Naphthohydrochinon, 15—20 Proc. aus dem Tetraoxydinaphthyl isolieren. Hält man dagegen das fast quantitative Durchlaufen der Stufen in aufsteigender Richtung bei Beschränkung der Sauerstoffmenge auf dem jeweils theoretischen Maß, so bleibt nur der Schluß, daß ein zweiter Weg von den Anfangsstufen zur Naphthalinsäure besteht, der das Chinhydron umgeht, und dessen Geschwindigkeit und damit Bedeutung für den Reaktionsverlauf u. a. von dem Sauerstoffüberschuß zu Beginn abhängig zu sein scheint; auch die im folgenden zu besprechenden Kurven weisen darauf hin.

Eine überraschend einfache und einheitliche Deutung würden diese Beobachtungen finden, wenn der Übergang in die Dinaphthylreihe nicht unmittelbar durch eine Dehydrierung am Kern erfolgt, sondern auf der Zusammenlagerung gebildeten β-Naphthochinons mit unverändertem Hydrochinon beruht[1]):



Es würde das bedeuten, daß der Sauerstoffangriff auch beim β-Naphthohydrochinon die Hydroxylwasserstoffe trifft. Diese Zusammenlagerung müßte, dem raschen Verlauf der Autoxydation entsprechend, ebenfalls sehr rasch und glatt erfolgen, und ihre Voraussetzungen sind natürlich dann besonders gegeben, wenn eine zur Dehydrierung des vorhandenen Naphthohydrochinons ungenügende Sauerstoffmenge zur Einwirkung kommt. Die reichliche Naphthalinsäurebildung entspräche einer auch sonst gelegentlich festgestellten[2]) langsamen Oxydation des β-Naphthochinons, wenn es nicht durch gleichzeitig vorhandenes Hydrochinon abgefangen wird. Es ist uns aber nicht gelungen, unter den Bedingungen unserer Versuche aus dem gewöhnlichen β-Naphthochinon und β-Naphthohydrochinon die Bildung von Tetraoxy-dinaphthyl nachzuweisen[3]). Daß sich während des Oxydations-

[1]) Vgl. hierzu die Ausführungen über die Purpurogallinbildung von Willstätter u. Heiss, A. 433, 20 (1923).

[2]) Vgl. z. B. B. 25, 1659 (1892); ebenda 1176; B. 38, 3876 (1905).

[3]) Andeutungen in dieser Richtung scheinen in Arbeiten von Zincke u. Rathgen, B. 19, 2492 (1886) und von Siegmund, M. 29, 1095 (1908) vorzuliegen.

Digitized by Google

prozesses gebildetes Chinon vielleicht einem größeren Überschuß an Hydrochinon gegenüber sieht, ist für das vollkommene Fehlschlagen unserer Versuche keine ausreichende Erklärung. Wir halten trotzdem die Möglichkeit der Dinaphthylbildung auf diesem Wege noch nicht für endgültig widerlegt, wenn man nur die Voraussetzung zuläßt, daß als erstes Produkt der Dehydrierung eine isomere Form des Chinons, vielleicht die Superoxydform, entstehen kann und in die Kondensation eingeht. Jedenfalls besteht an dieser Stelle eine Lücke in unseren Untersuchungen, der wir experimentell vorerst nicht beikommen konnten.[1])

Bei den übrigen Produkten der Dehydrierung ist die Frage, ob und wieweit sie unter Überspringung der unmittelbar vorangehenden Stufen in einer Operation erhalten werden können, nur abhängig von etwaigen Unterschieden in der Geschwindigkeit, mit der die Stufenreaktionen durchlaufen werden. Die Möglichkeit ist durch entsprechende Dosierung der Sauerstoffmenge jeweils für sämtliche möglichen Ausgangspunkte geprüft worden. Eine ungefähre Orientierung haben wir uns

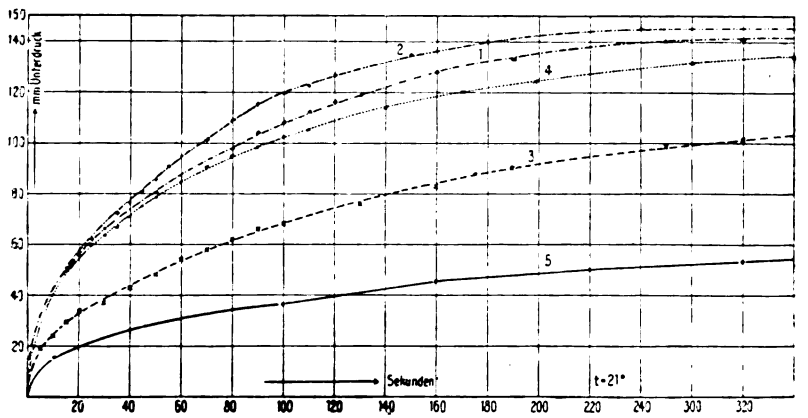


Fig. 1.

1. β-Naphthohydrochinon + ½ Atom Sauerstoff (VII—VIII).
2. Versuch 1 erneut mit ½ Atom Sauerstoff (VIII—IX).
3. Versuch 2 erneut mit ½ Atom Sauerstoff.
4. Tetra-oxy-dinaphthyl + 1 Atom Sauerstoff (VIII—IX).
5. Dinaphthyl-chinhydron + 1 Atom Sauerstoff.

Über Alkalikonzentration und Durchführung vgl. den Versuchsteil. Verwendet jeweils 1,3 g Substanz.

[1]) Die Versuche werden nach verschiedener Richtung fortgesetzt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das einfache Verfahren, welches wir anwandten, auch in ähnlichen Fällen neue Einblicke gestatten wird.

Digitized by Google

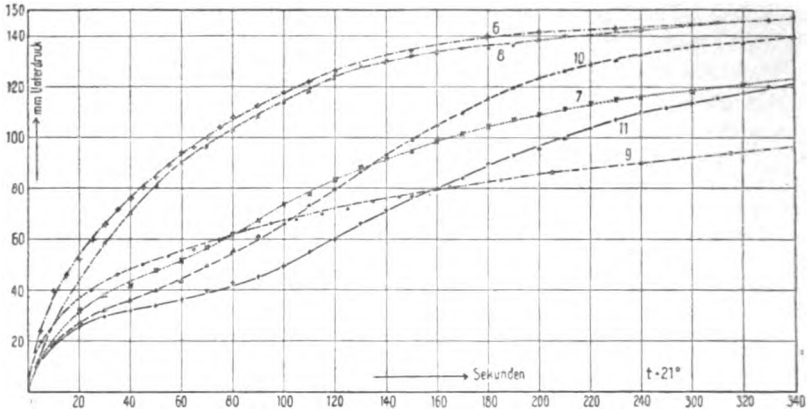


Fig. 2.

6. 0,65 g β-Naphthohydrochinon + 1 Atom Sauerstoff (VII—IX).
7. 1-Oxy-α-tetralon[1]) + 1 Atom Sauerstoff (III—VII).
8. Versuch 7 erneut mit 1 Atom Sauerstoff.
9. Versuch 8 erneut mit 1 Atom Sauerstoff.
10. 1-Oxy-α-tetralon + $1^1/_2$ Atom Sauerstoff (III—VIII).
11. 1-Oxy-α-tetralon + 2 Atome Sauerstoff (III—IX).

dadurch verschafft, daß wir die Geschwindigkeit der Aufnahme abgemessener Sauerstoffmengen an dem Unterdruck eines angeschlossenen offenen Manometers maßen (vgl. Fig. 1 und 2). Die Kurven können keinen Anspruch auf große Genauigkeit der absoluten Werte erheben, ließen sich aber mit befriedigender Übereinstimmung reproduzieren. Sie lassen zunächst deutlich die ungefähr gleiche Geschwindigkeit der Übergänge VII—VIII (Kurve 1) und VIII—IX (Kurve 2 und 4), die starke Verlangsamung der weiteren Sauerstoffaufnahme (Kurve 3 und 5) und die viel geringere Geschwindigkeit erkennen, mit der die Dehydrierung des Oxytetralons gegenüber der des β-Naphthohydrochinons verläuft (Kurve 7). Damit stimmen, wenn man die voranstehenden Ausführungen über die Naphthalinsäurebildung einbezieht, die folgenden Beobachtungen über die Mengen isolierbarer Oxydationsprodukte gut überein: Vom β-Naphthohydrochinon als Ausgangspunkt durchläuft die erreichbare Ausbeute an Chinhydron, wie die im Versuchsteil

[1]) Als Acetat eingewogen, vgl. den Versuchsteil.

Digitized by Google

wiedergegebene Zusammenstellung zeigt, mit 55 Proc. ein Maximum, das mit 1,5 Äquivalenten Sauerstoff (statt berechnet 1) erreichbar ist; ob diese Sauerstoffmenge auf einmal zugegeben wurde, oder in drei Portionen nach jeweiligem Absaugen des Stickstoffes, hat nur sehr geringfügige Unterschiede bedingt. Daß überhaupt die Oxydation des Naphthohydrochinons mit $^1/_2$ Äquivalent Sauerstoff bei der Bildung des Tetraoxydinaphthyls so quantitativ festgehalten werden kann, und daß nicht stets, wie die fast gleiche Geschwindigkeit und das Fehlen eines Knicks in der Kurve 6 forderte, Gemenge mit Chinhydron neben unverändertem Naphthohydrochinon gefaßt werden, hat seine Aufklärung darin gefunden, daß das Naphthohydrochinon auch von dem Chinhydron zu dem Dinaphthylderivat dehydriert und so eine vorübergehende Überoxydation wieder ausgeglichen wird.[1] Wir haben diese rasch verlaufende Reaktion an molekularen Kernen von Chinhydron und β-Naphthohydrochinon ausdrücklich festgestellt.

Für die Oxydation des Oxytetralons ergibt sich schließlich die merkwürdige Tatsache, daß die Sauerstoffaufnahme um so langsamer verlief, je mehr Sauerstoff von vornherein zur Verfügung stand (Kurven 7, 10 und 11) und daß die Kurven eine immer deutlichere Abflachung im Anfang zeigen. Wir sehen hierin eine Stütze für unsere Annahme einer zweiten, unter Sauerstoffaufnahme verlaufenden Reaktion zur Naphthalinsäure, auf die bereits die erreichbaren Ausbeuten an diesem Körper geführt haben, und welche die eigentliche Dehydrierung immer mehr zurückdrängt. Tatsächlich ließen sich bereits mit acht Äquivalenten Sauerstoff, der doppelten für die Bildung des Chinhydrons berechneten Menge, 12 Proc. reine Naphthalinsäure isolieren, Chinhydron aber mit überschüssigem Sauerstoff, auch der berechneten Menge von vier Äquivalenten, überhaupt nicht fassen; es wird dies verständlich, da die weitere Sauerstoffaufnahme durch das Chinhydron (Kurve 5) sich in ihrer Geschwindigkeit von der Anfangsreaktion in diesem Fall nicht wesentlich unterscheidet. Mit dieser Deutung stimmt gut überein, daß es in diesem Fall einen wesentlichen Unterschied bedingt,

[1]) Auch bei der Autoxydation des Oxytetralons fanden sich Andeutungen für derartige Umsetzungen zwischen gebildeten Oxydationsprodukten.

Digitized by Google

wenn die gleiche Sauerstoffgesamtmenge stufenweise zur Einwirkung kommt. Einmal für den Verlauf der Kurven, die für das erste Atom, der Bildung von Naphthohydrochinon und damit der Dehydrierung entsprechend (Kurve 7), die Abflachung kaum mehr hervortreten lassen, für ein zweites Atom (Kurve 8 = Chinhydronbildung) mit der entsprechenden Reaktion vom Naphthohydrochinon aus (Kurve 6) praktisch zusammenfallen und für weiteren Sauerstoff (Kurve 9) die Verlangsamung der Kurve 5 wieder zeigen. Dann aber hat unter diesen Bedingungen auch eine Isolierung von Chinhydron mit einer Maximalausbeute von 25 Proc. keinerlei Schwierigkeit bereitet.

Von den bei dem Autoxydationsvorgang auftretenden Dinaphthylderivaten VIII und IX ist das Chinhydron IX von Stenhouse und Groves[1]) durch eine eigentümliche Säurepolymerisation des β-Naphthochinons und das Tetraoxy-dinaphthyl VIII daraus durch Reduktion mit Schwefeldioxyd bereits dargestellt worden. Die Eigenschaften des von uns erhaltenen Phenols schienen zunächst von diesen Angaben in der Literatur nicht unerheblich abzuweichen; wir mußten uns aber überzeugen, daß wir auch auf dem von Stenhouse und Groves beschrittenen Wege nur damit vollkommen identische Präparate erhielten. Ohne weiteres hier einen Irrtum der älteren Autoren anzunehmen, scheint nicht unbedenklich, weil ihre Angaben gelegentlich bestättigt worden zu sein scheinen und weil in der Dinaphthylreihe ähnliche räumliche Isomerien möglich sind, wie sie in letzter Zeit bei Abkömmlingen des Diphenyls zutage getreten sind[2]).

Für das außerordentlich schwer lösliche, tief dunkel gefärbte Chinhydron, das ein grünes, mit gleicher Farbe in Wasser lösliches Alkalisalz bildet, ist die von uns bevorzugte monomolekulare Formel IX durch keine der erwähnten Bildungsweisen eindeutig bewiesen. Bei der leichten gegenseitigen Oxydation und Reduktion von Chinon- und Hydrochinonmolekülen wäre auch die dimolekulare Formel XIV mit ihnen zu vereinbaren; tatsächlich bildet es sich auch aus molekularen Mengen der beiden Komponenten[3]), bindende Schlüsse lassen sich aber aus dem gleichen Grunde daraus ebensowenig ziehen. Wir hätten diese Frage gern geklärt, sind aber vorerst nicht ganz zum Ziel gekommen. Physikalische Methoden heranzuziehen, verbieten seine Eigenschaften. Eine merkliche Dissoziation kann

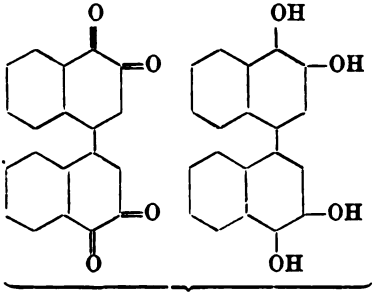
[1]) A. **194**, 208 (1878).

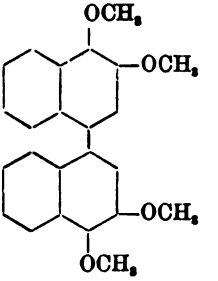
[2]) Literatur s. bei Wieland und Krause, A. **443**, 129 (1925).

[3]) Das Dichinon ist ebenfalls bereits von Stenhouse und Groves durch Oxydation des Chinhydrons erhalten worden (a. a. O. S. 206).

Digitized by Google

das Chinhydron jedenfalls auch in seinen Lösungen nicht erleiden, da das praktisch unlösliche Dichinon aus einem Gleichgewicht auskrystallisieren sollte. Wir haben einen Entscheid durch Alkylieren in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat versucht. Aus IX sollte zunächst ein Dimethoxychinon und daraus durch Reduktion der 1,2-Dimethyläther des Tetra-oxy-dinaphthyls entstehen, XIV sollte dagegen, da, wie bereits erwähnt, das Dichinon mit Alkali auch unter Sauerstoffausschluß fast momentan in das Chinhydron

XIII  XIV

XV 

übergeht, im wesentlichen den von uns neu dargestellten Tetramethyläther XV liefern. Tatsächlich entsteht zunächst ein Methylierungsprodukt von ausgesprochenen Chinoneigenschaften, das zwar selbst nicht zu reinigen war, mit Schwefeldioxyd aber in gut krystallisierte alkalilösliche Reduktionsprodukte überzuführen ist. Sie sind aber nicht einheitlich, enthalten zwischen 1 und 1,5 Methoxylgruppen, gehören allerdings dem Tetra-oxy-dinaphthyl zu, da sie sich quantitativ zu dem Tetramethyläther XV weiter methylieren ließen. Dieser selbst ist aus dem Chinhydron direkt nicht zu erhalten. Da vorerst kein Grund einzusehen ist, warum die Methylierung nicht bis zum Dimethylderivat fortschreiten sollte, bildet sie keinen ganz schlüssigen Beweis, wenn wir in ihrem Verlauf auch eine starke Stütze für die monomolekulare Form zu sehen glauben.[1])

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß ein Zusammenhang des Oxytetralons mit auffallenden, die Umsetzungen des Bromtetralons II begleitenden Erscheinungen experimentell bis jetzt nicht bewiesen werden konnte. Das Halogen wird in dem Bromketon leicht nur von Alkalien angegriffen, ist im Vergleich dazu aber merkwürdig resistent gegenüber sonstigen Versuchen, es auszutauschen, z. B. gegen siedendes Wasser, siedenden Eisessig oder Alkohol, Silberoxyd u. a. Bei der Ein-

[1]) Die Versuche werden fortgesetzt. Die Beobachtungen in diesem Sonderfall wären natürlich, um schlüssig zu werden, durch Alkylierungsversuche an anderen Chinhydronen zu stützen. Über Alkalisalze von Chinhydronen ist in der Zwischenzeit eine Arbeit von Goldschmidt u. Christmann [B. 57, 711 (1924)] erschienen.

Digitized by Google

wirkung von Alkalien tritt der Ersatz von Brom gegen Wasserstoff unter Rückbildung von α-Tetralon, der auch sonst gelegentlich bei α-Bromketonen beobachtet wurde, stark in den Vordergrund. Am auffallendsten verläuft die Umsetzung mit Piperidin, bei der ebenfalls der Sauerstoff eine recht rätselhafte Rolle zu spielen scheint, und die zu einem dimolekularen Produkt von der Zusammensetzung des Piperido-α-tetralons mit recht merkwürdigen Eigenschaften führt. Auch hierbei findet als Nebenreaktion Austausch von Brom gegen Wasserstoff statt.

Versuchsteil.

1-Brom-α-tetralon (II).

a) *Aus 1-Oxy-2-brom-tetralin* (I). Für die Darstellung größerer Mengen wurden die Angaben von Straus und Rohrbacher[1]) über die Oxydation nur dahin abgeändert, daß die Temperatur eine Stunde bei 60° gehalten und dann 2 Stunden auf 80° gesteigert wurde. Das Reaktionsprodukt soll statt mit Soda, mit Bicarbonat entsäuert werden. Siedep.$_{0,5-1}$ 124° ohne nennenswerten Vorlauf. Ein wiederholt fraktioniertes und farbloses Präparat krystallisierte schließlich beim Stehen in Kältemischung und brachte beim Impfen auch die nicht destillierten Rohprodukte zur Krystallisation. Es können bis zu 100 g Bromhydrin auf einmal verarbeitet werden, wenn man sehr fein pulvert, sehr heftig turbiniert und stark überschüssiges Bichromat (4—5 Mol.) verwendet. Das braungelbe Rohprodukt wird auf Ton von geringen öligen Beimengungen befreit. Ausbeute 92%, Schmelzp. 39 bis 40°.

Zur völligen Reinigung wird destilliertes Bromketon bei gelinder Wärme in wenig Methylalkohol (8 ccm für 10 g) gelöst und in Kältemischung eingekühlt. Schneeweiße, harte prismatische Nadeln, Schmelzp. 40° (scharf); leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in Petroläther.

Die Verluste beim Umkrystallisieren sind erheblich (bis zu 40 Proc.), doch kann ein großer Teil aus den Mutterlaugen mit Wasser gefällt, ausgeäthert und durch Destillation wiedergewonnen werden. Die unangenehmen Reizwirkungen des Ketons kommen auch dem gereinigten Präparat zu; es empfiehlt sich, die benutzten Gefäße 24 Stunden mit verdünntem Alkali stehen zu lassen.

0,3127 g Subst.: 0,6077 g CO_2, 0,1062 g H_2O. — 0,2353 g Subst.: 0,1957 g AgBr.

$C_{10}H_9OBr$	Ber. C 53,30	H 4,00	Br 35,52
	Gef. „ 53,00	„ 3,80	„ 35,40.

[1]) Die Angaben über niedere Drucke in dieser Arbeit beziehen sich auf Messungen mit dem v. Rhedenschen Spiralvakuummeter.

Digitized by Google

b) *Durch Bromieren von α-Tetralon.* 14,6 g reines Keton in 50 ccm Eisessig wurden mit 16 g Brom (1 Mol.) in wenig Eisessig bei Zimmertemperatur auf einmal versetzt. Unter Erwärmung bis auf 50° erfolgte augenblickliche Entfärbung. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen und wie unter a) beschrieben, aufgearbeitet. Das rohe Bromketon (22,5 g) erstarrte in Kältemischung nur unvollständig, gab aber mit 30 ccm Methylalkohol eingekühlt, 7 g = 31 Proc. d. Th. reines Bromtetralon; Schmelzpunkt 39—40° (Mischprobe). Der in der Mutterlauge verbliebene Rest ging zwar ohne Vorlauf und Rückstand bei 125° (0,5 mm) über, lieferte aber mit Methylalkohol nur noch weitere 10 Proc. d. Th. an krystallisiertem Bromketon. Zweifellos werden sich die Ausbeuten noch erheblich verbessern lassen; uns selbst stand im Augenblick kein reines α-Tetralon[1]) mehr zur Verfügung. Bei Verwendung von technischem (höchstens 90-proc.) Tetralon konnten wir krystallisiertes Bromketon nicht erhalten, trotzdem die Erscheinungen genau die gleichen waren; vor allen Dingen scheiterten die Vakuumdestillationen an dem starken Schäumen. Auch die Bromierung von technischem Tetralon in Schwefelkohlenstoff mißlang.

Acetat des 1-Oxy-α-tetralons.

20 g Brom-tetralon werden mit einer Lösung von 25 g frisch geschmolzenem Natriumacetat (3 Mol.) in 85 ccm Eisessig 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die anfangs gelbbraune Lösung dunkelt nur leicht nach und scheidet reichlich Bromnatrium ab. Man gießt auf Eis, nimmt in Äther auf, entsäuert sorgfältig mit eiskalter Bicarbonatlösung und trocknet über Natriumsulfat. Das gelbrote ölige Produkt (15 g) = 83 Proc. d. Th., auf Acetat berechnet[2]), enthält noch geringe Mengen Bromketon, und scheidet mit 10 ccm Methylalkohol beim Einkühlen in Kältemischung 5 g bereits fast reines Acetat ab. Man krystallisiert aus dem gleichen Gewicht Methylalkohol bei guter Kühlung um. Harte, farblose, klar durchsichtige kurze Prismen mit schrägen Endflächen; Schmelzp. 74,5—75°. Leicht löslich in der Kälte,

[1]) Für seine Überlassung sind wir Herrn G. Schröter zu Dank verpflichtet.

[2]) Der Verlust ist auf die Löslichkeit der Reaktionsprodukte in der verdünnt-essigsauren Lösung zurückzuführen. Besondere Kontrollversuche, bei denen jeweils 5 g α- und β-Naphthol in Äther mit Eisessig versetzt und in genau gleicher Weise entsäuert und aufgearbeitet wurden, zeigten, daß Bicarbonat unter diesen Bedingungen keines der beiden Naphthole aufnahm. β-Naphthol wurde quantitativ wiedergewonnen, α-Naphthol mit geringem Verlust (etwa 6 Proc.), der auf seine Löslichkeit in verdünnter Essigsäure zurückzuführen ist (Nachweis mit Chlorkalk).

Digitized by Google

in Äther, Eisessig und Benzol, ferner in warmem Petroläther und Alkohol. Siedep.$_{20}$: 180°, doch tritt leicht Zersetzung ein.

0,1976 g Subst.: 0,5102 g CO_2, 0,1033 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_3$	Ber. C 70,50	H 5,90
	Gef. „ 70,45	„ 5,86.

Das Acetat reduziert Fehlingsche Lösung momentan in der Kälte; mit Ätzalkali und Luft geschüttelt färbt sich die hellgelbe Lösung zunächst über gelbbraun tief dunkelgrün, schließlich beständig orangerot. Konz. Schwefelsäure bleibt ungefärbt.

Nebenprodukte der Reaktion (α- und β-Naphthol). Die methylalkoholischen Laugen des Rohacetats wurden eingedampft und der krystallisierte, stark nach Naphthol riechende Rückstand (10 g) in Äther 5—6 mal mit eiskalter, 1-proc. Natronlauge *möglichst rasch* gewaschen; trotzdem läßt sich die geringe Zersetzung noch vorhandenen Acetates, wie die auftretenden Färbungen zeigen, nicht ganz vermeiden. Die neutralen Produkte aus dem tief rotbraun gefärbten Äther liefern beim Einkühlen mit 5 ccm Methylalkohol weitere 1,8 g reines Acetat; eventuell kann eine dritte Menge durch Wiederholung der Alkalibehandlung erhalten werden. Die letzten Laugen enthalten bromhaltige Produkte und geben mit Alkali die violette, für Brom-tetralon charakteristische Reaktion. Gesamtausbeute an Acetat im Durchschnitt 35 Proc. d. Th.

Aus den angesäuerten alkalischen Laugen werden die Naphthole mit Äther isoliert; ihre Trennung und Reinigung ist aber durch beigemengte dunkle Schmieren erschwert. Zunächst wurden durch Umkrystallisieren aus 3 ccm Tetrachlorkohlenstoff 2 g β-Naphthol erhalten (Schmelzp. 115 bis 117°, Mischprobe). Gelbe Chlorkalkreaktion. Das gelöst Gebliebene wurde dreimal mit 50, dann 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff-Ligroin (1:1) ausgekocht. Die vorsichtig wiederholt konzentrierten und jeweils von öligen Ausscheidungen kalt abgegossenen Lösungen gaben schließlich zunächst noch eine weitere Krystallisation von β-Naphthol, dann einen Rückstand (2 g), dessen Petrolätherlösung, nachdem ölige Anteile in ähnlicher Weise entfernt waren 0,6 g α-Naphthol in feinen langen Nadeln abschied. Schmelzp. 90—91°, Mischprobe 93°; Chlorkalkreaktion: tief violett. Gesamtausbeute an rein isolierten Naphtholen: 3,7 g — 29 Proc. d. Th. α- und β-Naphthol verhielten sich bei wiederholten Versuchen ziemlich gleichmäßig wie 1:6. Auch durch Vakuumdestillation der Acetatmutterlaugen (Siedep.$_{0,2}$: 125°, lassen sich die beiden Naphthole gewinnen; sie sind dann frei von den verunreinigenden Schmieren, daher leichter zu trennen und zu reinigen, die noch beigemengten Anteile an Acetat gehen aber durch Zersetzung verloren. Außerdem schloß diese Art der Isolierung ihre sekundäre Bildung bei der Destillation nicht aus.

3 stündiges Kochen mit Natriumacetat und Eisessig in den bei seiner Darstellung eingehaltenen Mengenverhältnissen ließ das Acetat unverändert; bei Zusatz der molekularen Menge Bromkalium ergab der gleiche Versuch

Digitized by Google

30 Proc. an β-Naphthol, das sehr rein und anscheinend frei von dem α-Isomeren war.[1])

Übergang des Acetats in β-Naphthol.

Sie erfolgt sehr glatt beim Erwärmen mit Mineralsäure: 3 g wurden mit 30 ccm rauchd. Salzsäure 20 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Das Acetat löst sich rasch unter deutlicher Gelbfärbung der Lösung; bald erfolgt Ausscheidung von silberglänzenden Blättchen, die sich, unter Verschwinden der Gelbfärbung mit zunehmender Verdampfung der Salzsäure vermehren und, nach dem Erkalten filtriert und mit Wasser gewaschen, fast reines β-Naphthol darstellen. 1,6 g — 75 Proc. d. Th. Chlorkalkreaktion: rein gelb. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus 10 ccm Benzol: 122°; Mischprobe. Die salzsaure Lösung reduzierte Fehlingsche Lösung momentan. Äther entzog ihr nach dem Abstumpfen mit Bicarbonat 0,4 g eines orangegelben Öles, aus dem kein unverändertes Acetat zu isolieren war und das offenbar z. T. aus dem später zu besprechenden 1-Oxy-α-tetralon III bestand.

Von kochendem Wasser wurde das Acetat auch bei 14 stündiger Einwirkung kaum angegriffen[2]); bei 150° in der Bombe erfolgte dagegen Verseifung: nach 3 Stunden war nur wenig mehr unverändert, daneben β-Naphthol und ein Öl mit den Eigenschaften eines stark unreinen Oxytetralons gebildet.

ac. *1-Oxy-α-tetralon* (III).

Sauerstoff ist peinlich auszuschließen; zur Verseifung dient daher vorteilhaft ein Kolben mit seitlichem Ansatz, so daß ein Tropftrichter, die Zuleitungsröhre für Wasserstoff und ein kurzer Rückflußkühler bequem unterzubringen sind. 7,5 g (2 Mol.) Kaliumcarbonat, 20 ccm Wasser und 30 ccm Methylalkohol werden durch Kochen luftfrei gemacht und erkalten im Wasserstoffstrom. Dann werden 5 g Acetat in 20 ccm Methylalkohol unter raschem Lüften des Stopfens (nicht durch den Tropftrichter) zugegeben. Die Lösung färbt sich sofort hellgelb, ohne sich merklich zu erwärmen; die Färbung nimmt mit fortschreitender

[1]) Daher geht auch bei verlängertem Kochen, wie gelegentlich versucht wurde, um ganz bromfreie Rückstände zu erhalten, die Ausbeute an Acetat stark zurück.

[2]) Vgl. die Vorschrift von Evans über die Darstellung von Benzoylcarbinol aus seinem Acetat. Am. 35, 120 (1906).

Digitized by Google

Verseifung an Intensität zu. Nach 2 Stunden[1]) werden durch den Hahntrichter 100 ccm 10-proc. Schwefelsäure zugegeben. Sauerstoffausschluß ist weiterhin nicht mehr nötig. Die klare, gelblich-weiße Lösung wird unter Kochsalzzusatz dreimal ausgeäthert, ohne daß sie jedoch dabei ganz farblos wird, da sie noch geringe Mengen des Ketons zurückhält (Reduktion Fehlingscher Lösung, charakteristische Färbung beim Schütteln mit Alkali und Luft). Der tiefgelbe über Sulfat getrocknete Äther hinterläßt ein fließendes, orangegelbes, ganz schwach nach Essigsäure riechendes Öl; nach einigem Stehen im Vakuum über Kali erstarrt es in Kältemischung zu strahligen Krystalldrusen. 3,3 g = 82 Proc. d. Th. Zur Reinigung destilliert man im Hochvakuum, $Siedep._{0,1}$ 93°, fast ohne Rückstand. Der Alkohol geht als farbloses Öl über, das eingekühlt rein weiß erstarrt und sich auf eisgekühltem Ton pulvern läßt (2,7 g). Schmelzp. 36—36,5° (scharf).

0,2537 g Subst.: 0,6820 g CO_2, 0,1444 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_2$	Ber. C 74,00	H 6,22
	Gef. „ 73,80	„ 6,30.

Das Oxyketon ist wasserlöslich, spielend löslich in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther. Aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther (1:2) krystallisiert es bei vorsichtigstem Abkühlen in breiten, undurchsichtigen regellos verwachsenen Prismen, doch ist die Beimengung öliger Anteile nur schwer ganz zu vermeiden, so daß die Destillation zur Reinigung vorzuziehen ist.

Fehlingsche Lösung wird momentan reduziert; beim Schütteln mit Ätzalkali und Luft zeigen sich dieselben charakteristischen Färbungen wie beim Acetat. Beim längeren Aufbewahren färbt das Oxyketon sich allmählich bräunlich und zerfließt, doch können die so veränderten Präparate durch erneute Destillation leicht wieder gereinigt werden. Mit *Phenylhydrazin* reagiert das Oxytetralon nach vorläufigen Versuchen leicht und unter Bildung schwer löslicher, tief rotgelb gefärbter Produkte, wenn man es in Eisessig mit oder ohne Salzsäurezusatz mit überschüssiger Base erwärmt; die nähere Untersuchung steht noch aus.

[1]) Wurde wesentlich früher unterbrochen, so waren jedesmal noch Spuren unveränderten Acetats nachzuweisen.

Digitized by Google

Die Rückverwandlung in das Acetat gelingt leicht mit Anhydrid-Schwefelsäure in üblicher Weise in der Kälte; nach dem Zerstören des Anhydrids erhält man das Acetat sofort krystallinisch und rein. Schmelzp. 74—75; Mischprobe. 2 g aus 1,6 g.

Konz. Salzsäure führt bei Wasserbadwärme in β-Naphthol über, das aus der anfangs fast klaren Lösung bald in glänzenden Blättchen auskrystallisiert. 0,25 g aus 0,3 g. Schmelzpunkt (nach dem Waschen mit Eiswasser) 120°, Mischprobe Chlorkalkreaktion reingelb, Eisenchloridfärbung reingrün.

Einwirkung von Alkalien auf 1-Brom-α-tetralon.

Über die *Geschwindigkeit* des Umsatzes orientiert einigermaßen die folgende Tabelle:

Nr.	Angewandt g		Zeit (Stunden)	Gefunden AgBr			
	Keton	KOH bzw. Na		g	%	% d. Th.	
1	0,2353	0,06	½	0,195	35,3	100	Br ber. 35,52
2	0,2353	0,06	48	0,202	35,5	100	
3	0,225	0,023	½	0,124	12	33,7	
4	0,303	0,042	24	0,183	25,7	63,9	
5	0,225	0,023	48	0,192	36	100	

Bei allen Versuchen wurde das Bromketon in 1,5 ccm Methylalkohol gelöst und mit 1 Mol. Alkali in 0,5 ccm des gleichen Lösungsmittels bei Zimmertemperatur versetzt, bei Versuch 1 und 2 in Form von methylalkoholischem Kali, bei Versuch 3 bis 5 als Methylat; auffallend ist die langsamere Umsetzung im letzteren Fall.

Qualitativ zeichnen sich verschiedene Reaktionsstufen ab: Mit 1 Mol. Alkali in 4-proc. methylalkoholischer Lösung tritt sofort eine grünblaue Färbung auf, die rasch unter leichter Temperatursteigerung und Abscheidung von Bromkalium in ein tiefes, beständiges rotstichiges Violett übergeht, das als für das Bromketon charakteristische Farbreaktion zur Identifizierung verwendbar ist. Mit stark überschüssigem Alkali schlägt die Farbe rasch in Orangegelb um; diese Lösung ist jetzt stark autoxydabel und nimmt von der Oberfläche her ein tiefes Braun an. Natriummethylat wirkt ebenso. Beim Ansäuern der violetten Lösung fällt ein orangegelbes, in seinen farbigen Anteilen leicht veränderliches und stark nach α-Tetralon riechendes Öl; letzteres wurde unter folgenden, etwas abgeänderten Bedingungen identifiziert: 2,5 g Bromtetralon in 50 ccm Äther wurden mit 100 ccm 5-proc. wäßriger Kalilauge, die sich dabei zunehmend violett färbte, 5 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Der gelbrote bromfreie

Digitized by Google

Ätherrückstand (0,9 g = 50 Proc. d. Th.) lieferte bei der *Oximierung* nach der Vorschrift von Kipping[1]) 0,4 g reines α-Tetralon-oxim Schmelzpunkt 102,5—103,5°. Mischprobe. In derselben Ausbeute wird, wie wir uns überzeugten, das Oxim aus reinstem α-Tetralon erhalten. Die alkalische Lösung enthielt bromfreie Substanzen von recht unerquicklichen Eigenschaften, in denen weder Naphthole, noch Oxy-tetralon nachzuweisen waren. Die wäßrige Lösung enthielt Hypobromit.

Silberoxyd griff das Bromketon weder in Äther[2]), noch in kochendem Aceton an. Auch zahlreiche andere Versuche, durch unmittelbare Hydrolyse zu dem Oxy-tetralon zu gelangen, führten nicht zum Ziel (auch nicht die Übertragung der von Nef[3]) für die Darstellung des Acetols vorgeschlagenen Umsetzung mit Kaliumformiat).

Das Brom läßt sich auch mit wäßrigem Pyridin verhältnismäßig leicht herausnehmen (quantitativ durch einstündiges Erwärmen mit 2 Tln. Pyridin und 1 Tl. Wasser), die Base scheint aber dabei in ähnlicher Weise in Reaktion zu treten wie bei ihrer Umsetzung mit Dinitro-chlorbenzol.[4])

Dimolekulares Piperido-α-tetralon (?)

5 g (1 Mol.) 1-Brom-α-tetralon in 50 ccm wasserfreiem Methylalkohol bleiben mit 5 g (2 Mol.) Piperidin bei Zimmertemperatur *unter Luftzutritt* stehen. Im Verlauf von 6 Stunden beginnt die anfangs braungelbe, dann etwas rötere Lösung ein hartes graugrünes Krystallpulver abzuscheiden, das nach 24 Stunden filtriert und mit kaltem Methylalkohol gewaschen wird. Weiche radial angeordnete Nädelchen aus der 20fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff-Methylalkohol (1:1). Ursprüngliche blaue Fluorescenz der Lösung wird von Tierkohle entfernt. Schmelzp. 242,5—243° unter Zersetzung und Gasentwicklung. Leichtlöslich in Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester, schwer in Petroläther und Methylalkohol.

0,1582 g Subst.: 0,4550 g CO_2 und 0,1188 g H_2O; 0,3634 g Subst.: 19,0 ccm N (17°, 760 mm); 0,1883 g Subst.: in 15 ccm Benzol: Gefrierpunktserniedrigung: 0,168°.

$C_{20}H_{22}O_2N_2$	Ber. C 78,50	H 8,35	N 6,12	Mol.-Gew.	458
	Gef. „ 78,45	„ 8,40	„ 6,15	„	453.
$C_{20}H_{20}O_2N_2$	Ber. „ 78,60	„ 7,86	„ 6,11.		

Der Körper ist in verdünnter Salzsäure löslich, hat also basische Eigenschaften. Mit Ätzalkali entsteht auch in starker Verdünnung eine intensiv grasgrüne, ätherlösliche Substanz, deren Untersuchung noch aussteht. Sauerstoff scheint hierbei unbeteiligt zu sein. Mit überschüssigem Alkali schlägt die Farbe in Orange um und wird an Äther nicht mehr abgegeben; beim Ansäuern entsteht in beiden Lösungen ein orangefarbener, in Äther löslicher Körper.

---

[1]) Soc. 75, 151 (1899).

[2]) Straus und Caspari, B. 40, 2689 (1907).

[3]) A. 335, 248 (1904) vgl. auch Henry, C. 1902, II, 1928.

[4]) Vgl. auch v. Auwers B. 55, 433 (1920).

Digitized by Google

Die Mutterlaugen enthalten neben Piperidinhydrobromid, das beim Aufnehmen des Rückstandes in Benzol zurückbleibt (3,5 g = 88 Proc. d. Th.), noch etwas Piperidoketon (0,25 g) und *erhebliche Mengen α-Tetralon*, die mit Äther von etwas stickstoffhaltigem Harz und untereinander mit Säuren zu trennen sind. Neutrale Anteile 1,8 g. Siedep.$_{0,2}$: 85° wie reines α-Tetralon. Schmelzp. des Oxims 102,5—103,5 Mischprobe.

Wird die Umsetzung mit Piperidin in einer Wasserstoffatmosphäre oder in luftdicht schließenden Gefäßen vorgenommen, so bleiben die Lösungen tagelang unverändert gelbbraun, ohne daß Krystallabscheidung erfolgt; diese setzt unter Umschlagen der Farbe in Rotbraun sehr rasch ein, sobald Luft nachträglich zutritt. Die erhaltenen Ausbeuten sind die gleichen. Niedere Temperatur scheint der Reaktion günstig; beim Kochen ging die Ausbeute auf Kosten schmieriger Nebenprodukte stark zurück. In Benzol verlief die Umsetzung langsamer, aber in gleicher Richtung.

Über die Durchführung der Autoxydationsversuche.

Bei den in den folgenden Abschnitten beschriebenen Autoxydationsversuchen wurde die Substanz (0,5—1 g) jeweils in 2 ccm Methylalkohol gelöst und nach Zugabe eines großen Überschusses (12,5 ccm = etwa 20 Mol) einer wäßrig-alkoholischen Kalilauge (aus 3 Volumen 30-proc. methylalkoholischem Kali und 2 Vol. Wasser) *heftig* mit Luft geschüttelt. Die Reaktion ist in der Regel nach 5 Minuten beendet. Sollte eine berechnete Menge Sauerstoff zur Einwirkung gelangen, so kamen gut verschließbare Gefäße von etwa 200—250 ccm Fassungsraum zur Verwendung und die zu oxydierende Substanzmenge war so bemessen, daß die in dem freien Volum enthaltene Sauerstoffmenge dem gewünschten Verhältnis entsprach; nach Zugabe des Alkalis muß möglichst sofort und bis zum Ende der Reaktion intensivst geschüttelt werden, um lokale Überoxydation tunlichst zu vermeiden. Die Reaktion ist stets von einer Erwärmung auf etwa 25 bis 30° begleitet. Nach dem Wiedererkalten wurde über den Kolben ein kräftiger Kohlendioxydstrom geblasen, der Stopfen gelüftet und tunlichst rasch mit 30 ccm eisgekühlter 10-proc. Schwefelsäure angesäuert. Sollte eine Oxydation stufenweise durchgeführt werden, d. h. die gleiche Sauerstoffmenge wiederholt zur Einwirkung kommen, so waren die Gefäße mit einem ⊣-Stück mit 2 Hähnen verschlossen; die Kalilauge wurde zu Beginn durch künstlich erzeugten Unterdruck eingesaugt. Nach beendeter Einwirkung wurden sie evakuiert und erneut mit Luft gefüllt. Für die Aufnahme der im theoretischen Teil besprochenen Kurven waren stets gleichartige Gefäße an ein offenes Manometer angeschlossen und wurden auf einer Schüttelmaschine mit sehr gleichmäßigem Gang bewegt. Auf die mit diesen einfachen Anordnungen verbundenen Versuchsfehler hinzuweisen, erübrigt sich, da Präzisionsmessungen nicht beabsichtigt waren, und da sie zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs genügten; auch ist die Isolierung der teilweise recht empfindlichen Reaktionsprodukte aus den entstehenden Gemengen mit weit größerer Unsicherheit verbunden.

Digitized by Google

Über β-Naphthohydrochinon (VII).

Das benötigte Hydrochinon wurde nach den Angaben von L. Paul[1]) dargestellt, die in jeder Beziehung genau sind.

Hydrat des Naphthohydrochinons: Es ist identisch mit der als Naphthohydrochinon in der Literatur beschriebenen Form vom Schmelzp. 58—60° und wird nur erhalten, wenn man nach den gegebenen Vorschriften aus Wasser umkrystallisierte Präparate *an der Luft*, und nicht, wie auch wir es zunächst zufällig taten, im Vakuum trocknet.[2]) Für die folgenden quantitativen Bestimmungen stand Nr. 1 24 Stunden im Vakuum über konz. Schwefelsäure, Nr. 2 ohne Vakuum über Chlorcalcium. In beiden Fällen waren die dünnen, weichen, glänzenden Blättchen deutlich matt verwittert, zusammengebacken und machten einen grobkörnigen, sandartigen Eindruck. Schmelzp. 102,5 bis 103° mit dem charakteristischen Beschlag bei etwa 90° (s. später).

I. 0,4690 g Subst. verloren 0,0491 g, II. 0,5008 g Subst. verloren 0,0496 g.

$1\,H_2O$ Ber. 10,11. Gef. I. 10,30 II. 9,99.

Nach dem Umkrystallisieren aus schwefeldioxydhaltigem Wasser war der Schmelzpunkt der lufttrockenen Präparate wieder 59—60°. Übergang in die wasserfreie Form erfolgt auch beim Umkrystallisieren des Hydrats aus Ligroin oder Schwefelkohlenstoff; aus der 25-fachen Menge des letzteren krystallisiert sie am schönsten in langen, harten, blendendweißen, strahlig ineinander verwachsenen Nadeln. Schmelzp. 103—104° scharf; bei etwa 95° zeigen auch die reinsten Proben ein eigentümliches Beschlagen der Wand des Röhrchens.

0,2900 g Subst.: 0,7982 g CO_2 und 0,1352 g H_2O.

$C_{10}H_8O_2$	Ber. C 74,97	H 5,04
	Gef. „ 75,00	„ 5,20.

Beide Formen zeigen die gleiche von L. Paul (a. a. O.) angegebene Löslichkeit in schwefeldioxydhaltigem Wasser von 60° und geben mit Anhydrid-Schwefelsäure in der Kälte (bequemer als nach der von Lieber-

[1]) Z. Ang. 1897, S. 24. — Für die Überlassung größerer Mengen Naphthochinon sind wir der Badischen Anilin- u. Sodafabrik und den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. zu Dank verflichtet.

[2]) Die Aufklärung dieser überraschenden Verhältnisse wurde uns wesentlich dadurch erleichtert, daß uns Herr Direktor, Prof. Dr. Heymann der Elberfelder Farbenfabriken ein ebenfalls nach der Vorschrift von L. Paul dargestelltes Präparat vom Schmelzp. 58—60 (minimale Spuren erst gegen 70°) zur Verfügung stellen konnte. Mit ihm sind die Krystallwasserbestimmungen ausgeführt worden. Wir haben für diese Hilfe ganz besonders zu danken.

Digitized by Google

mann u. Hörmann[1]) benutzten Methode) das gleiche Diacetat, dessen Schmelzpunkt wir ebenfalls[2]) zu 108—108,5° beobachteten. Rhomboedrische Täfelchen aus Methylalkohol. Gemenge aus etwa gleichen Teilen des Hydrats und der wasserfreien Form schmelzen ganz unscharf (etwa 45° Sintern, 60° Erweichen, 90° Verflüssigung); stärker entwässerte Präparate, wie man sie leicht zufällig erhält, zeigen wechselnde, zwischen den Werten liegende Schmelzpunkte und täuschen daher leicht einen Gehalt an Dinaphthyldihydrochinon von der Darstellung her vor. Man geht deshalb für alle Versuche besser von der wasserfreien Form aus.

Einwirkung von Sauerstoff auf β-Naphthohydrochinon.

a) Mit 1 Äquivalent O (Tetraoxy-α,α-dinaphthyl (VIII). Verwendet 1 g wasserfreies[3]) Hydrochinon. Freies Volum: 185 ccm (ber. für $^1/_2$ O: 35 ccm). Die zunächst orangegelbe Lösung wird beim raschen Durchschütteln tiefbraun und ändert die Farbe nicht weiter. Beim Ansäuern in üblicher Weise fällt ein voluminöser, gelblich fleischfarbener Niederschlag, der beim Absaugen und Trocknen (Filtrierpapier, nicht Ton) stark verfilzt. 0,8 g (sehr konstant), Schmelzp. 200—205° unter Braunfärbung. Man löst in der vierfachen Menge heißen Eisessigs und gibt das doppelte Volumen kochenden, mit etwas Schwefeldioxyd versetzten Wassers zu. Feine, leicht gelblich getönte, stark verfilzende Nadeln, die sich an der Luft rasch oxydieren, in indifferenter Atmosphäre aber haltbar sind. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, wenig in Wasser, Benzol und Äther, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Schmelzp.: 205—210° (zäh dunkelbraun zerfließend unter Zersetzung). Mischprobe mit einem aus Dinaphthyl-chinhydron dargestellten Präparat.[4])

0,3122 g Subst.: 0,8585 g CO_2, 0,1371 g H_2O.

$C_{20}H_{14}O_4$	Ber. C 75,40	H 4,50
	Gef. „ 75,05	„ 4,75.

Durch Ausäthern der Mutterlauge wurde ein dunkler Rückstand erhalten, aus dem beim Stehen einige Krystalldrusen von *β-Naphthohydrochinon* anschossen. Schmelzp. 103—104° M. Pr.

Verdünntes Alkali löst bei Luftausschluß dunkelbraun; Luftzutritt färbt die Lösung dunkelgrün. Mit *Salpetersäure* entstand quantitativ Di-

[1]) B. 11, 1619 (1778); vgl. auch Korn B. 17, 3025 (1884).
[2]) Vgl. Bamberger und Mitarbeiter, a. a. O.
[3]) Das Hydrat verhielt sich ebenso. [4]) Vgl. S. 190.

Digitized by Google

naphthyldichinon in kleinen orangeroten prismatischen Nädelchen, die unmittelbar rein waren. Schmelzp. (schnell erhitzt): 300°, dunkelrotbraun, bei 305° stürmische Zersetzung. Ebenso verhielt sich ein nach Stenhouse und Groves[1]) aus dem Chinhydron dargestelltes und, wie dort angegeben aus 50-proc. Salpetersäure umkrystallisiertes Präparat.

Tetraacetat: 5 g Dinaphthyl-dihydrochinon werden in 25 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Auf Zusatz von 5 Tropfen konz. Schwefelsäure, die mit 5 ccm Anhydrid verdünnt sind, erwärmt sich die schwach grünlichbraune Lösung auf etwa 40° und erstarrt nach einigen Minuten zu kleinen, hellen, durch einander gewachsenen Nädelchen. Man zerstört das überschüssige Anhydrid mit Wasser und krystallisiert das gelblichweiße Rohprodukt (7,5 g) aus 35 ccm heißem Eisessig. Kleine, warzenförmig gruppierte weiße Nädelchen, die mit Eisessig, dann mit Äther gewaschen werden, 6,5 g. Wenig löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Benzol.

Die Substanz zeigt beim Schmelzpunkt ein sehr eigentümliches Verhalten. Sie zerfließt, nach schwachem Erweichen bei 137—138°, bei 140 bis 141° zu einem zähen, hellgelben, an der Wand des Röhrchens haftenden Glase, das von zahlreichen Gasbläschen getrübt ist; diese vereinigen sich bei etwa 145° zu größeren Blasen, entweichen aber erst bei 165° aus der Schmelze.

0,2411 g Subst.: 0,6110 g CO_2, 0,1096 g H_2O. — 0,2769 g Subst.: in 15 ccm Benzol, Erniedrigung des Gefrierpunktes: 0,249°. — 0,3885 g Subst.: Verbrauch $^n/_{10}$-KOH: 31,96 ccm = 0,1375 g Essigsäure.[2])

$C_{26}H_{22}O_6$	Ber. C 69,10	H 4,80	M.-G. 486	$CH_3 . CO$	35,39
	Gef. „ 69,10	„ 5,00	„ 450	„	35,48.

Nach der von Korn[3]) für die Darstellung des Acetats empfohlenen Methode ist die Ausbeute etwas geringer (0,7 g auf 0,5), auch schien das Acetat weniger rein (Zerfließen des aus Eisessig krystallisierten Produktes schon gegen 130°.)

b) *mit 1—2 Atomen Sauerstoff (Dinaphthyl-chinhydron IX und Tetraoxy-dinaphthyl VIII).* Freies Volum: 205 ccm auf 0,55 g. Bei einzelnen Versuchen kam der Sauerstoff anteilweise zur Einwirkung. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Ausbeuten beziehen sich auf die angewandte Substanz. Einzelne mit aufgenommene Wiederholungen sollen die Reproduzierbarkeit zeigen.

---

[1]) A. 194, 205 (1878). Ein Schmelzpunkt ist hier nicht angegeben. Im Beilstein (3. Aufl., III, 390) findet sich nur die Bemerkung, daß es bis 300° fest sei. Zur Darstellung des Dichinons reduziert man besser das Chinhydron zunächst zum Hydrochinon, löst dieses in dem fünffachen Gewicht Eisessig und gießt in das doppelte Volum heiße Salpetersäure (1,45). Man hat so den Vorteil, daß die Oxydation sich in Lösung abspielt und das Dichinon direkt krystallisiert ausfällt.

[2]) Acetylbestimmung nach Wentzel, M. 18, 659 (1897). Eine Kontrollbestimmung mit dem Diacetat des β-Naphthohydrochinons ergab 35,40 Proc. statt ber. 35,30 Proc. Acetyl. [3]) B. 17, 3025 (1884).

Digitized by Google

Nr.	Angewandt		Proc.-Ausbeute an	
	g-Substanz	Atome O	Chinhydron	Tetra-oxy-dinaphthyl
1	0,55	1	34	42
2	0,5	1	32	37
3	1,1	0,5+0,5	34,5	22
4	1	0,5+0,5	32,5	42
5	1,2	1,32	44	
6	0,4	1,45	47,5	
7	1	3×0,5	55	nicht bestimmt
8	0,9	1,75	50	
9	0,27	2	41	
10	1	4×0,5	37	
11	0,3	2,16	39	

Die oxydierten Lösungen sind bis etwa 1,3 Atom O grünstichig-braun, von 1,5 Atomen O an rein grün (Alkalisalz des Chinhydrons), bei starker Überoxydation schmutzig grün. Kommt das schwer lösliche grüne Alkalisalz zur Abscheidung, herrscht in der Mutterlauge die braune Farbe der Nebenprodukte vor. Bei Versuchen nach 1—4 bedingt Sauerstoffzutritt beim Lüften des Stopfens daher sofort Farbenumschlag nach grün.[1]) Die Reaktionsprodukte fallen beim Ansäuern als dunkle, häufig zunächst halbfeste Massen, die aber nach dem Trocknen pulverisierbar sind und sich dann von anorganischen Anteilen frei waschen lassen; bei den Versuchen 1 bis 4 stellen sie braune, in den übrigen Fällen dunkelgrüne bis grünschwarze Pulver dar. Ein Teil des Hydrochinons pflegt erst nach einigem Stehen auszufallen. Die Trennung erfolgte durch Behandeln mit kaltem Eisessig, aus dem das Tetra-oxy-dinaphthyl mit Wasser in bräunlichen Nädelchen gefällt wurde und in dieser Form in Ansatz kam. Schmelzpunkt (durchschnittlich) 196—198° unter den üblichen Zersetzungserscheinungen. Bei seiner Weiteroxydation mit 1 Atom Sauerstoff[2]) entstanden wie üblich 90 Proc. an reinem Chinhydron. Das zurückbleibende Chinhydron ist nach dieser Behandlung praktisch rein. Schmelzpunkt (durchschnittlich) 250—252° und höher.

c) *Mit überschüssigem Sauerstoff* (*Naphthalinsäure*): 0,5 g wurden in üblicher Weise mit 3 Atomen Sauerstoff oxydiert. Man setzt, um das Aus-

[1]) Die verschiedenen Angaben über die Autoxydationsfarben des β-Naphthohydrochinons in der Literatur beruhen also nicht, wie Bamberger und seine Mitarbeiter annehmen (a. a. O.), auf Verunreinigungen der verwendeten Präparate, sondern auf unterschiedlichen Sauerstoffmengen. Die Hydratform zeigt nach unseren Beobachtungen das gleiche Verhalten wie die wasserfreie Form.

[2]) Vgl. den folgenden Abschnitt über Tetra-oxy-dinaphthyl.

Digitized by Google

fallen des Chinhydronsalzes zurückzudrängen, zu der jetzt gelbstichig-braunen Lösung 10 ccm Wasser, und dreht das geöffnete Gefäß langsam, damit möglichst dünne Schichten mit der Luft in Berührung kommen; die Oxydation scheint so am besten zu verlaufen. Die Abscheidung des roten Alkalisalzes beginnt bald. Nach etwa 25′ tritt keine weitere Veränderung ein. Man verdünnt, filtriert von Spuren eines suspendierten violetten Körpers, und säuert an. Gelbes Krystallpulver vom durchschnittlichen Schmelzp. 175—180°. Ausbeute: 50—55 Proc. (regelmäßig). Einmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol bringt den Schmelzpunkt auf 189—190°, Zers., M. Pr.; die Verluste dabei sind jedoch erheblich. Auch wenn man nach Aufnahme von 3,15 Atomen unterbricht, können der graugrünen Fällung mit Methylalkohol bereits 16 Proc. Naphthalinsäure entzogen werden. Dagegen ergaben Versuche, bei denen anfangs kein überschüssiger Sauerstoff einwirkte, sondern jeweils immer nur $^1/_2$ Atom, anscheinend geringere Ausbeuten und niedriger schmelzende Rohprodukte. Naphthalinsäure selbst nahm bei der Prüfung am Manometer in der gleich zusammengesetzten Lösung keinen Sauerstoff auf.

Über 3,4-3′,4′-Tetra-oxy-1,1′-dinaphthyl (VIII).[1])

Es empfiehlt sich, das als Ausgangsmaterial dienende Dinaphthylchinhydron, entgegen dem Vorschlag von Stenhouse und Groves, zu isolieren und durch sorgfältiges Auskochen erst mit Methylalkohol, dann mit Äther, bis diese nur noch schwach gefärbt sind, von leicht löslichen Verunreinigungen zu befreien. Es ist dann praktisch rein. Schmelzp. 250° (Zers). Zur *Reduktion* läßt man mit der 20fachen Menge frisch bereiteter gesättigter schwefliger Säure 24 Stunden stehen und krystallisiert das quantitativ entstehende hellgraue Rohprodukt (Schmelzp. 205°) aus der 10fachen Menge 30-proc. Essigsäure unter Zusatz von etwas schwefliger Säure um. Fleischfarbene, stark verfilzende Nädelchen, in jeder Beziehung identisch mit den durch Autoxydation erhaltenen Präparaten. Schmelzp. 205 bis 210°, unter Zersetzung und Bräunung zu einem Teer zerfließend.

Den von Stenhouse und Groves angegebenen niedrigeren Schmelzpunkt (176—178°) konnten wir nie feststellen; auch E. Bamberger[2]), der den Körper kürzlich auf anderem Wege erhielt, scheint an unreinen Präparaten bereits höhere Schmelzpunkte (gegen 190°) beobachtet zu haben. Das *Tetraacetat*, das wir nach der früher gegebenen Vorschrift darstellten und reinigten (vgl. S. 188), stimmte ebenfalls in allen Eigenschaften mit den

[1]) Stenhouse u. Groves, A. **194**, 208 (1878).
[2]) J. pr. **105**, 273 u. 275 Anm. (1922).

Digitized by Google

dort gemachten Angaben überein; den von Korn[1]) angegebenen und von Bamberger und seinen Mitarbeitern[2]) bestätigten Schmelzpunkt (165—166°) haben wir nie gefunden; er fällt eigentümlicherweise mit der Temperatur zusammen, bei der unsere Präparate zusammenflossen und sich klärten; vielleicht finden durch die von uns beschriebenen Erscheinungen auch die abweichenden Angaben über eine Zersetzung des Acetats ihre Erklärung.

Zur Darstellung des *3,4-3',4'-Tetramethoxy-1,1'-dinaphthyls* (XV) wurden 6,4 g unter Wasserstoff mit 9 g Kaliumhydroxyd (= 8 Mol.) in 50 ccm Wasser und 20 g (= 8 Mol.) Dimethylsulfat geschüttelt. Die Reaktion setzt unter starker Erwärmung ein (Hahn zur Druckentlastung!). Nach dem Erkalten wird der abgeschiedene fleischfarbene Methyläther (8 g) aus Alkohol, in dem er schwer löslich ist, krystallisiert. Feine, sehr leichte, hexagonale, zu Drusen verwachsene Blättchen, denen eine schwach rötliche Farbe hartnäckig anhaftet. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol und Petroläther.

Rein weiß erhielten wir ihn durch Destillation im Hochvakuum, wobei er anscheinend ohne Zersetzung übergeht (Siedep.$_{0,67}$: etwa 200—220°, ungenau bei den geringen verwendeten Mengen), und Krystallisation des zunächst gelben Destillats aus Alkohol. Schmelzp. 145—147°. Das analysierte Produkt war nicht destilliert; konz. Schwefelsäure löst blauviolett.

0,1487 g Subst.: 1,4176 g CO_2, 0,0793 g H_2O. — 0,1062 g Subst.: 0,2665 g AgJ. — 0,0156 g Subst. in 0,1252 g Campher: Schmelzpunktsdepression 13,0°.

$C_{24}H_{22}O_4$.	Ber. C 76,94	H 5,93	OCH_3 33,13	M 374
	Gef. „ 76,62	„ 5,96	„ 33,16	„ 383.

Einwirkung von Sauerstoff auf das Tetra-oxy-dinaphthyl.

a) *Mit 1 Atom* (*Chinhydron IX*): Verwendet 1 g; freies Volum: 187 ccm. Die zuerst braune Lösung wird rasch tiefdunkelgrün, ändert sich nicht mehr und scheidet nach einigen Minuten das Alkalisalz des Chinhydrons in kleinen grünen Kryställchen aus. Das freie Chinhydron fällt beim Ansäuern als dunkelblaues Pulver, das mit Eisessig und Wasser gewaschen wird, und rein ist. Ausbeute: 0,9 g. Kleine, metallisch glänzende

[1]) B. 17, 3025 (1884). [2]) a. a. O.

Digitized by Google

schwarzblaue Blättchen, durch Versetzen der 1-proc. Lösung in siedendem Eisessig mit dem 4fachen Volum heißen Wassers. Schmelzp. 250—252° (ab 245° sintern, 255° Zers. und Gasentwicklung). In der Literatur ist kein Schmelzpunkt angegeben.

0,3359 g Subst.: 0,9336 g CO_2, 0,1152 g H_2O.

$C_{20}H_{12}O_4$	Ber. C 75,90	H 3,83
	Gef. „ 75,80	„ 3,84.

b) *Mit überschüssigem Sauerstoff* (*Naphthalinsäure*): Sie erfolgt wenig glatt und ist stark von den Bedingungen abhängig. Verfährt man wie beim β-Naphthohydrochinon, so färbte sich die Lösung zwar ebenfalls orange, schied aber kein naphthalinsaures Salz ab; die Fällung war mehr ockergelb und an Gewicht geringer (25—30 Proc.). Naphthalinsäure war aus ihr nicht zu isolieren, wohl aber ein in Methylalkohl schwer löslicher gelber Körper vom Schmelzp. 238° Zers., vielleicht identisch mit Isocumarincarbonsäure.[1]) Wurden dagegen etwas abweichend 0,5 g, in 5 ccm 30-proc. methylalkoholischen Kali und 20 ccm Wasser gelöst, zuerst mit 580 ccm Luft oxydiert, dann 2 Stunden mit einem Luftstrom behandelt, so ließen sich aus der gelben Fällung (0,18 g, Schmelzp. 161°) bei zwei sonst gleichen Versuchen 8 bzw. 15 Proc. Naphthalinsäure isolieren. Schmelzp. 188°, Zers., M. Pr.

Über Dinaphthyl-chinhydron (IX).

Über Darstellung und Reinigung vgl. den Abschnitt über Tetra-oxydinaphthyl.

Bildung aus Dinaphthyl-dichinon und Tetra-oxydinaphthyl: Je 0,5 g wurden mit 10 ccm Eisessig kurz erwärmt. Nach 24 Stunden war der Bodensatz dunkel und uneinheitlich; die wieder angewärmte Lösung wurde vom Ungelösten filtriert und schied beim Stehen 0,2 g Chinhydron ab. Schmelzp. 250—252°. Der Verlauf der Umsetzung scheint eher für eine wechselseitige Oxydation und Reduktion der beiden Komponenten (monomolekulare Formel IX) als für ihre einfache Zusammenlagerung zu sprechen.

Dehydrierung des β-Naphthohydrochinons: Wir lösten je 0,5 g beider Substanzen unter Wasserstoff in der für die Autoxydationsversuche vorgeschriebenen Menge Kalilauge; nach 10 Minuten fielen aus der rasch braun gewordenen Lösung mit Säure 0,58 g Tetra-oxy-dinaphthyl. Schmelzp. 204°, Zers., M. Pr.

Entstehung aus Dinaphthyl-dichinon mit Alkali: Die Umwandlung ist von Korn[2]) beobachtet und von Hooker und Walsh[3]) bereits richtig gedeutet. Wir haben ergänzend nur festgestellt, daß sie auch

[1]) a. a. O. [2]) a. a. O. [3]) Soc. 65, 323 (1894).

Digitized by Google

unter Wasserstoff und bei der für die Autoxydation in dieser Arbeit benutzten Alkalikonzentration fast momentan eintritt und haben das Chinhydron durch Ausfällen isoliert. 0,28 g aus 0,5 g. Die Nebenprodukte scheinen die Löslichkeit des Chinhydrons in Methylalkohol stark zu erhöhen.

Autoxydation zu Naphthalinsäure: Verfährt man, wie beim Tetra-oxy-dinaphthyl beschrieben, so erhält man zwar wieder orangefarbene Lösungen, aber braungelbe Fällungen, aus denen Naphthalinsäure meist überhaupt nicht oder nur in minimalen Mengen zu isolieren war. Am besten gelang uns eine Isolierung (4—5 Proc.), wenn die erste braune Fällung verworfen und eine geringe beim Stehen der angesäuerten Lösung nachkommende gelbe Abscheidung gesondert gesammelt wurde. Da Naphthalinsäure aus dem Dinaphthyl-dichinon nach den Angaben von Hooker und Walsh[1]), wie wir bestätigen konnten, immerhin sehr viel reichlicher gebildet wird, müssen die bei der Alkalieinwirkung auf das Dichinon entstehenden Nebenprodukte eine zweite Quelle bilden.

Autoxydation des ac. 1-Oxy-α-tetralons (III).

Statt des freien Oxyketons wurde stets sein Acetat eingewogen, das von Ätzalkalien sehr rasch verseift wird; für die Kurven blieben zur Sicherheit die Ansätze evakuiert einige Zeit stehen. Ausbeuteangaben in Procenten sind umgerechnet. Bei der Schwerlöslichkeit des Acetats gibt man die Lauge vor dem vollständigen Erkalten der methylalkoholischen Lösung zu.

a) *Mit 1 Atom O* (*β-Naphthohydrochinon*): Verwendet 0,66 g. Freies Volum 186 ccm (ber. für 1 O: 36,2 ccm, 0° 760 mm). Nach Zugabe des Alkalis beobachtet man für Sekunden eine hellgrüne Färbung, die beim Schütteln in ein klares bleibendes Gelb übergeht. Die Lösung ist beim Ansäuern nur weißlich getrübt und wird ausgeäthert. Braungelber, öliger, rasch krystallin erstarrender Rückstand, der, aus Wasser in üblicher Weise krystallisiert, die charakteristischen Blättchen lieferte. 0,3 g = etwa 60 Proc. d. Th. Schmelzp. (lufttrocken) 58—60°; getrocknet 102—103°; M. Pr. Schmelzp. des Acetats 108—108,5°. Aus der Krystallisationslauge sind mit Äther weitere 0,1 g rein gewinnbar.

b) *Mit 1½—3 Atom Sauerstoff* (*Tetra-oxy-dinaphthyl VIII und Dinaphthyl-chinhydron IX*): Die Beobachtungen sind in der umstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Bei Versuchen nach 1—3 läuft die Farbe der Lösung über orange, gelb, braun nach grün, das aber nur etwa 1½ Minuten zu sehen ist und sehr charakteristisch dann einem beständigen Braun Platz macht; ganz

[1]) So wurden z. B. 0,5 g Acetat ihrer ätherischen Lösung beim Durchschütteln mit 1-proc. Natronlauge vollständig entzogen.

Digitized by Google

Nr.	angewandt		Proc. Ausbeute	
	gr. Subst.	Atom O	Tetra-oxy-dinaphthyl	Chinhydron
1	0,45	$1^1/_2$	65	—
2	0,44	2	53	—
3	0,41	2	56	—
4	0,82	1 + 1	4,5	25
5	0,82	1 + 1 + 1	—	18
6	0,44	2 + 2	—	20 (+ 10 Proc. Naphth.-Säure)

offensichtlich findet gebildetes Chinhydron bei dem langsamen Angriff in der ersten Stufe (vgl. die Kurven im theoretischen Teil) genügend weniger hoch oxydiertes Material zur Dehydrierung; Chinhydron konnte daher unter diesen Bedingungen nie gefaßt werden.[1]) Naphthalinsäure ist in diesem Stadium noch nicht nachzuweisen. Bei 4 war die Farbe nach der zweiten Einwirkung grün, bei 5 bereits durch Überoxydation rotbraun; Naphthalinsäure war durch ihr rotes Kaliumsalz erkennbar. Erst mit 2 + 2 Atomen konnten aus rotbrauner Lösung 10 Proc. an reiner Säure neben 20 Proc. Chinhydron gewonnen werden. Das gebildete Chinhydron wurde durch Waschen mit Äther gereinigt; das Tetra-oxy-dinaphthyl läßt sich häufig durch den Kunstgriff von anderen Produkten trennen, daß die Abscheidung kleinerer Mengen erst kurz nach Verdünnen der angesäuerten Lösung einsetzt. Aussehen und Schmelzpunkt übereinstimmend mit den im Vorangehenden beschriebenen Präparaten, ebenso bei dem Acetat. Mischproben.

c) *Mit Sauerstoffüberschuß* (*Naphthalinsäure*): Über ihre Bildung bei beginnender Überoxydation vgl. unter b. Verfährt man wie beim β-Naphthohydrochinon, so war die Lösung nach etwa 15 Minuten bleibend orange und hatte reichlich rohes Kaliumsalz abgeschieden. Angewandt: 0,63 g Acetat. An roher Naphthalinsäure wurden 0,29 g = 58 Proc. isoliert. Schmelzp. des Rohproduktes: 183—185° Zers.; nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol: 189°, Zers. Unter etwas geänderten Bedingungen, Stehen der üblichen alkalischen Lösung bei nur gelegentlichem Umschütteln, bis sie tief grün geworden war, dann 1stündiges Schütteln der mit 75 ccm Wasser verdünnten Lösung in einem geräumigen Scheidetrichter bis zur Orangefärbung, wurden aus 1 g Acetat 0,45 g als direkte Fällung (Schmelzp. 185 bis 186°, also schon sehr rein) und weiter 0,1 g aus der Mutterlauge gewonnen, das sind 60 Proc. des Oxy-tetralons. Das bei der Oxydation des β-Naphthohydrochinons beobachtete violette Nebenprodukt tritt auch hier gelegentlich auf.

[1]) Läßt man dagegen Lösungen an der Luft stehen und schüttelt nur gelegentlich etwas durch, so wirkt diese Versuchsanordnung ähnlich wie stufenweise Zuführung des Sauerstoffs; die Lösungen durchlaufen rein grüne Farbtöne und scheiden auch Chinhydron-alkalisalz aus.

Digitized by Google

Weitere Untersuchungen über Tetrahydro-indazole;

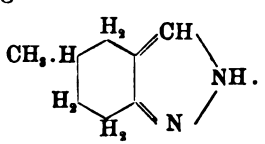
von *K. v. Auwers, L. Frhr. v. Sass* und *W. Wittekindt.*

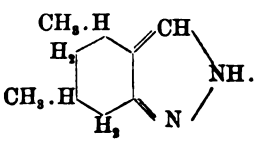
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 25. Mai 1925.)

Über das *einfachste Tetrahydro-indazol* und sein *7-Methylderivat* ist vor einiger Zeit an dieser Stelle[1]) berichtet worden. Neben interessanten, z. T. bereits von Wallach[2]) beobachteten Isomerieerscheinungen bei den *Carbonamiden* dieser Verbindungen, waren gewisse Regelmäßigkeiten hinsichtlich der *Bildung von Alkyl- und Phenylderivaten* dieser Substanzen festgestellt worden; auch hatte sich ergeben, daß die zum Pyrazolring *ortho*-ständige Methylgruppe einen bemerkenswerten Einfluß auf den Verlauf bestimmter Reaktionen ausübt.

Um zu prüfen, wieweit die früheren Beobachtungen allgemeine Gültigkeit besitzen, haben wir zwei weitere Tetrahydroindazole untersucht: das *5-Methyl-*[3]) (I) und das *4,6-Dimethylderivat*[4]) (II). Letztere Verbindung wurde gewählt, weil bei der Bildung von Cumaranonen und ähnlichen bicyclischen Substanzen Methylgruppen in *meta*-Stellung zum Hydroxyl des ursprünglichen Phenols eine spezifische Wirkung ausüben.

I 

II 

Als *Ausgangsmaterialien* dienten die entsprechenden methylierten *Cyclohexanone*[5]), die zunächst in ihre *1-Oxymethylenderivate* verwandelt wurden. Während die einfach methylierte Verbindung, wie die meisten dieser Substanzen, rasch unter Dunkelfärbung dickflüssig wird, zeigt das Dimethylderivat eine ungewöhnliche Beständigkeit, denn ein Präparat war nach einem Jahr noch so gut wie unverändert.

[1]) Auwers, Buschmann u. Heidenreich, A. **434**, 277 (1923).

[2]) A. **329**, 109 (1903). [3]) Bearbeitet von Herrn Wittekindt.

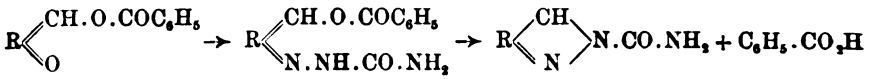
[4]) Bearbeitet von Frhrn. v. Sass.

[5]) Für gütige Überlassung größerer Mengen dieser Ketone sagen wir der Direktion der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* unseren besten Dank.

Digitized by Google

Kondensiert man die beiden Oxymethylenverbindungen mit *Semicarbazid*, so erhält man nicht, wie bei dem 7-Methylderivat, Semicarbazone, sondern die Umsetzung führt, wie beim Stammkörper, unter Wasseraustritt sogleich zu *Tetrahydro-indazolcarbonamiden*. Damit ist erwiesen, daß nur *ortho*-ständiges Methyl den Ringschluß zu hemmen vermag.

Diese Carbonamide treten, wie die früher untersuchten Vertreter dieser Körperklasse, in 2 Formen auf, von denen sich die tiefer schmelzende, labile, durch Erhitzen in die stabile umwandeln läßt. Die Körper zeigen dementsprechend die Erscheinung eines doppelten Schmelzpunktes. Ob bei der Herstellung dieser Carbonamide die stabile oder die labile Modifikation entsteht, oder beide nebeneinander gebildet werden, hängt von den Versuchsbedingungen ab; Einzelheiten darüber finden sich im experimentellen Teil. Läßt man Semicarbazid auf die *Benzoesäureester* der Oxymethylenverbindungen einwirken, so werden *Semicarbazone* gebildet, die bei passender Behandlung mit Säure oder Laugen die labilen oder stabilen Carbonamide liefern. Primär müssen sich diese Reaktionen nach dem Schema



abspielen, d. h. zum mindesten die labilen Formen der Carbonamide müssen 2-Derivate sein. Ob, wie früher angenommen wurde, die stabilen Modifikationen nur räumlich verschieden von den labilen sind, oder ob sie durch Verschiebung der Carbonamidgruppe entstandene 1-Isomere darstellen, läßt sich zurzeit nicht sicher entscheiden; wir sehen daher von einer erneuten Erörterung dieser Frage vorläufig ab.

Überschüssiges Semicarbazid verwandelt die Oxymethylenderivate und ähnliche Substanzen in *Disemicarbazone*, aus denen gleichfalls die labilen oder stabilen Carbonamide gewonnen werden können. Auch diese Disemicarbazone besitzen doppelte Schmelzpunkte, was ebenfalls früheren Beobachtungen entspricht.

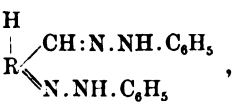
Kocht man die verschiedenen Semicarbazone und Carbonamide mit 30-proc. Schwefelsäure, so erhält man die *Tetrahydro-*

Digitized by Google

indazole. Beide sind fest, lösen sich leicht in 2n-Salzsäure und bilden Pikrate.

Die *1- und 2-Phenylderivate* der beiden hydrierten Indazole wurden nach den früher beschriebenen Methoden, d. h. durch Kondensation von freiem oder essigsaurem oder salzsaurem Phenylhydrazin mit dem Oxymethylenderivat oder dessen Benzoesäureester gewonnen. Bei der *einfach methylierten Verbindung* verliefen die einzelnen Versuche im wesentlichen wie bei dem Oxymethylenderivat des Stamm-Cyclohexanons, nur war der Unterschied in der Wirkung von freiem und salzsaurem Phenylhydrazin hier noch größer, denn die freie Base verwandelte die Oxymethylenverbindung glatt in das 2-Phenyl-hydroindazol, während mit salzsaurem Phenylhydrazin ebenso ausschließlich das 1-Phenylderivat entstand. Bezüglich einer Erklärung dieser verschiedenen Reaktionsweise sei auf die früheren Darlegungen verwiesen.

Etwas abweichende Beobachtungen wurden bei der *zweifach methylierten Verbindung* gemacht. Erstens war das Verhalten des *Phenylhydrazons* vom *benzoylierten Oxymethylenderivat* interessant, denn dieser, in trocknem Zustand ganz beständige Körper, begann in Lösung sofort Benzoesäure abzuspalten, so daß eine Reinigung durch Umkrystallisieren nicht möglich war. Ließ man eine benzolische Lösung der Substanz bei Zimmertemperatur stehen, so war nach 1 Stunde alles in das 2-Phenylderivat des hydrierten Indazols verwandelt. Zweitens entstand bei der Einwirkung von freiem Phenylhydrazin auf das Oxymethylenderivat, auch wenn die Substanzen in äquimolekularen Mengen zur Verwendung kamen, regelmäßig ein *Diphenylhydrazon* vom Schema



das zum Hauptprodukt wurde, wenn man die doppelt-molekulare Menge Phenylhydrazin nahm. Ein entsprechender Körper wurde bisher in keinem Fall beobachtet. Beim Erwärmen mit verdünnter Säure ging dieses Produkt in ein Gemisch der isomeren Phenylhydroindazole über. Drittens endlich bildete sich aus dem Oxymethylenderivat und *salzsaurem* Phenylhydrazin nicht, wie üblich, reines 1-Derivat, sondern auch 2-Derivat.

Digitized by Google

Dabei nahm die Menge der 1-Verbindung mit steigender Temperatur zu. Beides stimmt nicht mit den Beobachtungen an den anderen Oxymethylenderivaten überein und zeigt erneut, daß der Verlauf der Umsetzung zwischen Hydrazinen und Oxymethylenketonen von einer ganzen Reihe von Umständen abhängt.

Sowohl die einfach wie die zweifach methylierten Phenylhydroindazole sind schwache Basen, die zwar von konz. Salzsäure aufgenommen werden, aber schon bei geringem Zusatz von Wasser wieder ausfallen. Die 1-Isomeren erscheinen dabei als die stärkeren Basen; Pikrate bilden diese Verbindungen nicht, wohl aber Perchlorate.

Bei der *Benzylierung* des *5-Methyl-tetrahydro-indazols* unter wechselnden Versuchsbedingungen erhielt man in den meisten Fällen nur das *2-Derivat*, dessen Struktur durch Synthese aus benzoyliertem Oxymethylenketon und Benzylhydrazin bewiesen wurde. Nur bei der Einwirkung von salzsaurem Benzylhydrazin auf das Oxymethylenderivat selber entstand daneben das 1-Isomere, doch konnte es nicht in reinem Zustand isoliert werden.

Bei dem *zweifach methylierten Hydroindazol* besteht mehr Neigung zur Bildung des 1-Benzylderivates, denn beispielsweise entstand diese Verbindung — neben dem 2-Isomeren — auch dann, wenn das Indazol mit Benzylchlorid auf höhere Temperatur erhitzt wurde, während die übrigen bisher untersuchten isomeren und homologen Hydroindazole unter diesen Umständen ausschließlich 2-Benzylderivat liefern. Die Trennung der Isomeren war in dieser Reihe sehr bequem, da nur das 2-Derivat ein Pikrat gibt. Übrigens ist es nicht vollkommen sicher, ob die nach Analogien vorgenommene Verteilung der Formeln auf die beiden Isomeren zutreffend ist.

Bei der *Äthylierung* des *einfach methylierten Hydroindazols* wurden die bekannten Erfahrungen bestätigt gefunden, d. h. es entstand aus der Base und Bromäthyl im Rohr ausschließlich das 2-Derivat, während nach der Alkalimethode beide Isomeren erhalten wurden; jedoch überwog auch hierbei die 2-Verbindung stark, denn das Mengenverhältnis war wie 4:1. Auf eine direkte Strukturbestimmung wurde verzichtet; nach Analogien nahm man an, daß die nach der ersten Methode entstandene,

Digitized by Google

das schwerer lösliche und höher schmelzende Pikrat liefernde Base das 2-Derivat sei. Allerdings lag ihr Siedepunkt um 1—2° tiefer als der des Isomeren, während in der Regel die 2-Verbindungen höher sieden.

Aus dem *Dimethyl-hydroindazol* entstanden bemerkenswerterweise nicht nur in Gegenwart von Alkali, sondern auch in dessen Abwesenheit regelmäßig Gemische etwa gleicher Teile der beiden Isomeren, was der Regel widerspricht. Um die Zuweisung der Formeln nicht lediglich von den Eigenschaften der Pikrate dieser Basen abhängig zu machen, stellte man einen *N-Carbonsäure-äthylester* jenes Indazols dar und spaltete bei höherer Temperatur Kohlendioxyd ab. Hierbei erhielt man in fast quantitativer Ausbeute das Äthylderivat mit dem höher schmelzenden Pikrat, und da der entsprechende *N-Carbonsäure-methylester* bei der gleichen Reaktion unzweifelhaft das 2-Methylderivat liefert (s. unten), darf man damit auch die Struktur der Äthylverbindung als festgestellt betrachten.

Alle diese Äthylderivate sind stärker basisch als die Benzylverbindungen, denn sie lösen sich in 2n-Salzsäure auf und fallen beim Verdünnen mit Wasser nicht wieder aus.

Von den *Methylderivaten* des *Monomethyl-hydroindazols* konnte nur die *2-Verbindung* in reinem Zustand gewonnen werden, indem man sie aus dem benzoylierten Oxymethylenderivat und Methylhydrazin aufbaute. Bei der Kondensation des freien Oxymethylenkörpers mit Methylhydrazin entstanden, ebenso wie beim Erhitzen des Hydroindazols mit Brommethyl im Rohr, Gemische der beiden Isomeren, deren Zerlegung auch mit Hilfe der Pikrate nicht gelang. Auch der Versuch, einheitliches 1-Derivat durch trockne Destillation des Jodmethylats vom Methyl-hydroindazol darzustellen, mißlang, da auch bei dieser Reaktion beide Isomeren nebeneinander auftraten.

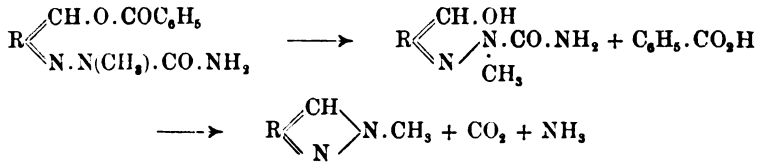
Unerwartete Schwierigkeiten traten bei der Untersuchung der Methylierungsprodukte des *Dimethyl-hydroindazols* auf. Während man aus den Benzoesäureestern von Oxymethylenverbindungen und Hydrazinen in der Regel ausschließlich oder fast ausschließlich 2-Derivate erhält, entstanden hier bei dieser Reaktion stets Gemische, mochte man mit essigsaurem Methylhydrazin in Eisessig oder mit freiem Methylhydrazin in alkoholisch-ätherischer Lösung arbeiten. Besonders auffallend war, daß stets ein Produkt überwog, ja sogar unter Umständen nahezu allein gebildet wurde, das vermutlich nicht das erwartete 2-Derivat, sondern die *1-Verbindung*

Digitized by Google

war. Vor allem sprach dafür, daß sein Pikrat leichter löslich war und bei 146—147° schmolz, während der Schmelzpunkt des in geringerer Menge vorhandenen Pikrates bei 174—175° lag. Es galt daher zu entscheiden, ob ausnahmsweise die Eigenschaften der isomeren Basen und ihrer Pikrate sozusagen vertauscht waren, oder tatsächlich die Reaktion einen ungewöhnlichen Verlauf genommen hatte.

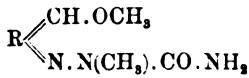
Zu diesem Zweck stellte man zunächst einen *N-Carbonsäuremethylester* des Hydroindazols dar, von dem nach Analogien anzunehmen war, daß er ein 2-Derivat war und bei der Abspaltung von Kohlendioxyd zum mindesten überwiegend das 2-Methyl-hydroindazol liefern würde. Das als Endprodukt erhaltene Öl gab nun in der Hauptsache ein Pikrat vom Schmelzp. 174° bis 175°; nur in ganz geringer Menge wurde daneben ein leichter lösliches Pikrat isoliert, das bereits bei 132—136° schmolz und nicht vollkommen gereinigt werden konnte, jedoch höchstwahrscheinlich identisch mit dem Salz vom Schmelzp. 146—147° war. Das Ergebnis dieses Versuches verstärkte somit die Vermutung, daß in der Base mit dem höher schmelzenden Pikrat der Regel entsprechend das 2-Isomere vorlag, war aber kein sicherer Beweis dafür, da bei der Zersetzung von Indazol-carbonsäureestern nicht selten 1- und 2-Alkyl-indazole nebeneinander entstehen, und das 1-Derivat dabei sogar überwiegen kann.

Da bei der Kondensation von Semicarbazid und Oxymethylenderivaten oder deren Benzoesäureestern in allen bisher untersuchten Fällen primär 2-Carbonamide entstehen, versuchte man nach folgendem Schema:



zu reinem 2-Methylderivat zu gelangen. Indessen bildete sich wiederum fast ausschließlich die Base mit dem niedriger schmelzenden Pikrat, das Isomere konnte nur in Spuren nachgewiesen werden.

Anders verlief dagegen die Kondensation des *Methyläthers* vom *Oxymethylenderivat* mit *α-Methyl-semicarbazid.* Während bei dem vorhergehenden Versuch die Isolierung eines Zwischenproduktes nicht gelungen war, konnte in diesem Fall das primäre Produkt gefaßt werden. Allerdings erhielt man es nur als Öl, das nicht vollkommen gereinigt werden konnte und daher auch bei der Verbrennung keine scharf stimmenden Werte lieferte. Immerhin ließen die Analysen keinen Zweifel darüber, daß das Methylsemicarbazon des ursprünglichen Methyläthers,



vorlag, und im Einklang damit lieferte die Substanz beim Erwärmen mit Schwefelsäure ein Produkt, aus dem man fast ausschließlich das Pikrat vom Schmelzp. 174—175°, das andere nur spurenweise, erhielt. Damit ist

Digitized by Google

bewiesen, daß auch in diesem Fall die Regel über die Schmelzpunkte dieser Pikrate gilt, d. h. daß die höher schmelzenden Isomeren die Salze von *2-Alkylderivaten* sind.

An sich läge es nahe, den unerwarteten Verlauf der Kondensationen von Methylhydrazin und Methylsemicarbazid mit dem Benzoesäureester des Oxymethylenderivates durch die Annahme einer vorzeitigen Verseifung des Esters zu erklären. In der Tat ist dieser Ester leichter verseifbar als die Benzoylderivate anderer Oxymethylenverbindungen, bei denen entsprechende Kondensationen ausnahmslos die normalen Reaktionsprodukte, d. h. 2-Alkylverbindungen, lieferten; trotzdem halten wir es für wenig wahrscheinlich, daß Methylhydrazin und Methylsemicarbazid, zumal in saurer Lösung, unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen eine fast vollständige Verseifung des Esters bewirken sollten. Noch mehr spricht gegen jenen Erklärungsversuch die Tatsache, daß aus *freiem* Oxymethylenketon und schwefelsaurem Methylhydrazin in heißer alkoholisch-wäßriger Lösung nicht ausschließlich das 1-Methylderivat gebildet wurde, sondern das Reaktionsprodukt zu etwa einem Viertel aus dem 2-Isomeren bestand. Man gewinnt daher den Eindruck, daß das unerwartete Auftreten von 1-Methylderivat bei den besprochenen Reaktionen möglicherweise auf einer Verschiebung des Methyls beruht, wie sie bereits in ähnlichen Fällen entweder sicher festgestellt oder wahrscheinlich gemacht wurde. Daß diese Wanderung nur bei den Kondensationen des Benzoesäureesters, nicht aber des Methyläthers, in bedeutendem Maße eintritt, deutet auf sterische Einflüsse hin. Weitere Versuche zur Klärung dieser Fragen sind in Aussicht genommen.

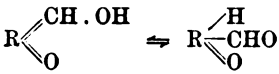
Die Untersuchung *quartärer Salze* aus den beiden Tetrahydro-indazolen hat, ähnlich wie die frühere, bis jetzt kein klares Bild über die Struktur- und Isomerieverhältnisse dieser Verbindungen geliefert; es soll daher vorläufig nicht darüber berichtet werden.

Aus der Gesamtheit der bisher mit verschiedenen Oxymethylen-cyclohexanonen durchgeführten Versuche geht hervor, daß Methylgruppen im Ring bis zu einem gewissen Grad die Struktur der entstehenden Hydroindazolderivate bestimmen. Von einem Einfluß des — auf die Carbonylgruppe bezogen — *para*-ständigen Methyls ist allerdings nichts zu merken, denn bei dem Oxymethylenderivat dieses Ketons verlaufen die Umsetzungen im großen und ganzen ebenso wie bei der Stammsubstanz. Aus dem *ortho*-Methylderivat entstehen ausschließlich *2-Alkyl-hydroindazole*, während umgekehrt zwei *meta*-ständige Methylgruppen die Bildung von *1-Verbindungen* begünstigen. Wieweit diese Verschiedenheit durch räumliche Verhältnisse oder durch ungleiche Valenzverteilung bedingt ist, läßt sich zurzeit nicht sagen; vermutlich werden beide Faktoren eine Rolle spielen, und zwar im ersten Fall mehr das sterische Moment, im zweiten mehr das andere. Bemerkenswert ist, daß

Digitized by Google

diese Unterschiede besonders bei den Alkyl-, weniger bei den Phenylderivaten auftreten.

Dies führt zu einer Vermutung über den Mechanismus all dieser Reaktionen, die wenigstens kurz angedeutet sei. Wenn auf eine Substanz vom allgemeinen Schema:



Hydrazine einwirken, so wird der Verlauf der Umsetzung zunächst davon abhängen, ob unter den herrschenden Versuchsbedingungen das Hydrazin auf alle drei reaktionsfähigen Gruppen des Ketoenols einwirken kann oder nur auf einige von ihnen. Es sei z. B. daran erinnert, daß gewisse Ketone sich mit salzsaurem Phenylhydrazin umsetzen, während andere dies nicht vermögen. In der Mehrzahl der Fälle werden wahrscheinlich sämtliche Gruppen in Wirksamkeit treten, und es ist an sich denkbar, daß es einigermaßen von Zahl und Stellung der im Ring befindlichen Methylgruppen abhängt, ob sich dabei mehr die Keton- oder die Oxymethylen- bzw. Aldehydgruppe betätigt. Unsere Beobachtungen scheinen nun aber dafür zu sprechen, daß sich die Wirkung jener Substituenten erst im nächsten Augenblick geltend macht, d. h. daß sie nachträglich eine Verschiebung der am Stickstoff des Hydrazins haftenden Reste hervorrufen können, falls das primär entstandene Indazolderivat räumlich oder hinsichtlich seiner Valenzverteilung ein unbegünstigtes Gebilde darstellt. Eine derartige Isomerisierung ist jedoch nur dann möglich, wenn die Haftenergie der betreffenden Radikale eine gewisse Größe nicht überschreitet, sie bleibt daher bei Phenylverbindungen aus. Diese Anschauung ermöglicht u. E. am ersten ein Verständnis der beobachteten Erscheinungen; beispielsweise versteht man nach ihr, warum von den N-*Alkyl*-derivaten des 7-Methyl-tetrahydro-indazols bisher nur die 2-Verbindungen gewonnen werden konnten, die *Phenyl*-derivate dagegen in beiden Formen. Wollte man diese Tatsache anders erklären, so müßte man annehmen, daß Alkylhydrazine sich ausschließlich mit der Ketongruppe des 1-Methyl-3-oxymethylen-cyclohexanon-(2) kondensieren, während Phenylhydrazin sowohl an dieser Stelle wie auch an der Oxymethylen- bzw. Aldehydgruppe angreift, ein unterschiedliches Verhalten, das wenig wahrscheinlich ist. Ausdrücklich sei betont, daß die vermutete Wanderung von Alkylen nur während des Bildungsprozesses, solange sich das neue Molekül noch im Entstehungszustand befindet, möglich ist, denn bei fertigen Alkyl-pyrazolen, -indazolen und -tetrahydroindazolen ist noch nie die Verschiebung eines Alkyls von dem einen Stickstoffatom zum andern festgestellt worden. Die hier vertretene Auffassung vom Reaktionsmechanismus wird gestützt durch Beobachtungen, die an der Tatsache einer Wanderung von Alkylen während der Bildung eines Moleküls keinen Zweifel lassen.[1]) Der an sich berechtigte und beispielsweise bei Erörterungen über stereo-

[1]) Auwers u. Broche, B. 55, 3889ff. (1922); Auwers u. Niemeyer, J. pr. [2] 110 (im Druck).

Digitized by Google

chemische Probleme häufig herangezogene Grundsatz, daß man einem angenommenen Zwischenprodukt keine anderen Eigenschaften zuschreiben dürfe, als diese Substanz in isoliertem Zustand besitzt, darf somit nicht übertrieben werden, man muß vielmehr mit Zwischenzuständen rechnen, in denen die Körper ein besonderes Verhalten zeigen. Daß damit Konstitutionsbestimmungen sehr erschwert oder ganz verhindert werden können, liegt auf der Hand und sei nur nebenbei bemerkt.[1])

Von besonderem Interesse ist die hier besprochene Frage für die Beurteilung der bei den *Carbonamiden* der Hydroindazole auftretenden Isomerieerscheinungen. Hält man es mit Wallach für wahrscheinlich, daß bei diesen Verbindungen Strukturisomerie vorliegt, so muß man der Gruppe $-CO.NH_2$ eine Beweglichkeit zuschreiben, die in einem ganz eigentümlichen Verhältnis zur Haftfestigkeit der Alkyle steht. Denn die Umlagerung der fertigen labilen Carbonamide bei höherer Temperatur würde beweisen — was auch aus anderen Tatsachen hervorgeht —, daß jenes Radikal am Stickstoff erheblich lockerer haftet als Alkyle; um so weniger wäre dann aber zu verstehen, daß diese Verschiebung nicht bereits unter Umständen eintritt, unter denen sogar die fester gebundenen Alkyle zu ihr befähigt sind. Daß eine Carbonamidgruppe tatsächlich von Stickstoff zu Stickstoff wandern kann, ist vor kurzem mit dem zurzeit möglichen Grad von Sicherheit festgestellt worden[2]); ob es aber auch bei den hier in Rede stehenden Verbindungen der Fall ist, kann nur durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

Zum Schluß noch ein Wort über die *Spektrochemie* der hier behandelten Tetrahydroindazole! Die Konstanten des *5-Methylderivates* und seiner Abkömmlinge sind bereits früher mitgeteilt worden[3]); die wichtigsten Daten über das *4,6-Dimethyl-hydroindazol* und seine Derivate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. dazu die entsprechenden Ausführungen von Kuhn und Ebel, B. 58, 924 (1925)

[2]) Auwers u. Daniel, J. pr. [2] 110 (im Druck).

[3]) Auwers u. Kohlhaas, A. 437, 56—58 (1924). — Es ist damals leider versäumt worden anzugeben, daß die dort mitgeteilten Bestimmungen von den Herren Buschmann (I), Heidenreich (II) und Wittekindt (III) herrühren. Der Anteil der drei Herren an jener Arbeit sei hiermit nachträglich festgestellt.

Digitized by Google

Nr.	Name	Siedep.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$
1	1-Methylderivat	118°(12″)	0,988	1,501	−0,32	−0,33	− 4 %	−6 %
2	2-Methylderivat	124°(12″)	0,987	1,500	−0,32	−0,34	− 9 %	—
3	1-Äthylderivat	123°(15″)	0,971	1,500	−0,08	−0,08	− 4 %	−5 %
4	2-Äthylderivat	118°(13″)	0,968	1,497	−0,12	−0,13	− 5 %	−8 %
5	1-Benzylderivat	192°(13″)	1,038	1,543	−0,29	−0,31	− 2 %	−3 %
6	2-Benzylderivat	202°(12″)	1,039	1,554	+0,19	+0,18	+ 3 %	+2 %
7	1-Phenylderivat	187°(13″)	1,067	1,576	+0,50	+0,53	+22 %	—
8	2-Phenylderivat	194°(13″)	1,058	1,583	+0,95	+1,02	+43 %	—

Die Zahlen und ihr Verhältnis zueinander entsprechen in jeder Beziehung dem, was an den anderen Tetrahydroindazolderivaten festgestellt wurde; es sei darum auf die früheren Ausführungen verwiesen.

Experimenteller Teil. [1])

Das 1-Methyl-3-oxymethylen-cyclohexanon-(4) und das *1,3-Dimethyl-4-oxymethylen-cyclohexanon-(5)* werden in bekannter Weise aus den betreffenden Ketonen mit Ameisensäureäthyl- oder -amylester und Natrium dargestellt.

Den Siedepunkt der ersten Verbindung fanden wir, in Übereinstimmung mit Sen-Gupta[2]), bei 108—109° unter 25 mm Druck. Bewahrt man die Substanz in einem verstopften Gefäß auf, so verwandelt sie sich im Laufe einiger Wochen in eine dickflüssige, schwarze Masse; nach 6 Wochen ließ sich aus einem solchen Produkt durch Vakuumdestillation etwa die Hälfte in reinem Zustand zurückgewinnen.

Der — in Pyridin dargestellte — *Benzoesäureester* der Verbindung krystallisiert aus Schwerbenzin in kurzen Nadeln und schmilzt bei 96—97°. Leicht löslich in Äther, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin.

0,1740 g Subst.: 0,4689 g CO_2, 0,1072 g H_2O.

$C_{15}H_{16}O_3$ Ber. C 73,7, H 6,6 Gef. C 73,5, H 6,3.

Das noch nicht beschriebene *1,3-Dimethyl-4-oxymethylen-cyclohexanon-(5)* ist ein schwach gelbliches Öl vom Siedep.$_{10}$ 92°.[3])

---

[1]) Nähere Angaben finden sich in den Dissertationen Wittekindt, Marburg 1923 und v. Sass, Marburg 1924.

[2]) Soc. **107**, 1361 (1915).

[3]) Von den für die Darstellung des Oxymethylenderivates verwendeten Ketonpräparaten war das eine aus *festem* 1,3-Dimethyl-cyclohexanol-(5) (Schmelzp. 37—38°, Siedep. 178°), das andere aus *flüssigem* (Siedep. 183° bis 184°) gewonnen worden. Vgl. A. **410**, 278 (1915).

Digitized by Google

0,3068 g Subst.: 0,7891 g CO_2, 0,2462 g H_2O.

$C_9H_{14}O_2$ Ber. C 70,1, H 9,2 Gef. C 70,2 H 9,0.

I.[1]) $d_4^{16,5} = 1{,}0221$. — $d_4^{20} = 1{,}019$. — $n_\alpha = 1{,}49232$, $n_{He} = 1{,}49733$, $n_\beta = 1{,}50993$, $n_\gamma = 1{,}52694$ bei 16,5°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4958$.

II.[1]) $d_4^{16,5} = 1{,}0221$. — $d_4^{20} = 1{,}019$. — $n_\alpha = 1{,}49183$, $n_{He} = 1{,}49690$, $n_\beta = 1{,}50941$, $n_\gamma = 1{,}52622$ bei 16,5°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4949$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{14}O'O''$ (154,11)		42,41	42,63	0,74	1,21
Gef.	I	43,76	44,15	1,33	2,59
	II	43,73	44,11	1,32	2,57
EM (Mittel)		+ 1,34	+ 1,50	+ 0,59	+ 1,37
EΣ („)		+ 0,87	+ 0,97	+ 80%	+ 113%[1])

Nach einjährigem Aufbewahren hatte sich ein Präparat nur ein wenig dunkel gefärbt und ging im Vakuum bis auf einen geringen Rest bei der richtigen Temperatur über.

Der *Benzoesäureester* läßt sich nach der Pyridinmethode leicht in annähernd theoretischer Ausbeute gewinnen, doch muß man beim Umkrystallisieren des Rohproduktes vorsichtig sein. In heißem Benzol oder Benzin, selbst in siedendem Äther zersetzt sich die Substanz rasch; am besten löst man sie in mäßig warmem Alkohol ohne langes Erhitzen auf und kühlt sofort in einer Kältemischung ab. Auch aus Ligroin kann man den Körper in ähnlicher Weise umkrystallisieren. Kleine Prismen oder flache rhombische Tafeln. Schmelzp. 87—88°.

0,1512 g Subst.: 0,4128 g CO_2, 0,0945 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$ Ber. C 74,4, H 7,0 Gef. C 74,4, H 7,0.

Semicarbazidderivate aus dem Oxymethylen-methyl-cyclohexanon.

Als man bei 0° wäßrig-alkoholische Lösungen äquimolekularer Mengen von Oxymethylenderivat und *essigsaurem* Semicarbazid vermischte, entstand sofort ein Niederschlag (A), indem sich gleichzeitig die Flüssigkeit grün und dann rötlich färbte. Im Filtrat rief Wasser eine zweite Fällung (B) hervor und nach abermaligem Filtrieren schied sich auf Zusatz von ein paar Tropfen konz. Schwefelsäure ein drittes Produkt (C) aus. Den Körper A krystallisierte man aus Methylalkohol, die beiden anderen Substanzen aus Äthylalkohol um.

Der Schmelzpunkt von A lag scharf bei 158°, wenn man die Probe in ein 150° warmes Bad eintauchte und dann weiter erhitzte. Sie erstarrte sogleich wieder und schmolz zum zweiten-

[1]) Vgl. A. 415, 182 (1918).

Digitized by Google

mal bei etwa 170°; die Beobachtungen über diesen zweiten Punkt schwankten etwas. B und C erwiesen sich als identisch und besaßen von vornherein den höheren Schmelzpunkt. Die Vermutung, daß die *labile* und *stabile* Form eines *5-Methyl-tetrahydroindazol-N-carbonamids* vorlag, wurde durch die Analysen bestätigt.

0,1104 g Subst.: 0,2431 g CO_2, 0,0752 g H_2O. — 0,1694 g Subst.: 35,4 ccm N (18°, 733 mm).

$C_9H_{13}ON_3$	Ber.	C 60,3	H 7,3	N 23,5
	Gef.	C 60,1	H 7,6	N 23,1.

Die Gesamtausbeute war fast quantitativ, das Mengenverhältnis von labilem zu stabilem Körper wie 3:1.

Beide Verbindungen sind fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol, leicht in Benzol. Eine freiwillige Umwandlung der labilen Form in die stabile wurde nicht beobachtet, dagegen trat sie regelmäßig ein, wenn man die Substanz einige Zeit mit Alkohol und ein paar Tropfen konz. Schwefelsäure oder mit Eisessig erhitzte.

Bei der Kondensation des Oxymethylenderivates mit *salzsaurem* Semicarbazid bei Zimmertemperatur wurde nur das *labile* Carbonamid erhalten.

Um das *Semicarbazon* des *Benzoesäureesters* vom *Oxymethylenderivat* zu gewinnen, löste man den Ester in einer Mischung von 3 Tln. Alkohol und 1 Tl. Äther, gab eine konz. wäßrige Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat hinzu und ließ über Nacht stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle — kleine, weiße Nadeln — schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 188° und 193°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Aceton, mäßig in Benzol.

0,1210 g Subst.: 14,3 ccm N (11°, 754 mm).

$C_{16}H_{19}O_2N_3$	Ber. N 14,0	Gef. N 13,9.

Bei halbstündigem Kochen mit Alkohol blieb der Körper unverändert. Als er in Eisessig einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt wurde, ging er in das *stabile Carbonamid* über. Dagegen entstand die *labile* Form, als man das Semicarbazon mit Alkohol und einigen Tropfen konz. Salzsäure erwärmte und dann die Lösung vorsichtig eindunstete.

Disemicarbazon des Oxymethylenderivates. Man ließ eine wäßrig-alkoholische Lösung von 1 Molgew. Oxymethylenderivat und 2 Molgew. essigsaurem Semicarbazid 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, saugte die ausgeschiedenen Krystalle ab und

Digitized by Google

kochte sie mit Wasser aus. Der ungelöst bleibende Rückstand erwies sich als *stabiles Carbonamid* (158°); der aus dem Filtrat beim Erkalten ausfallende Körper schmolz bei 206°, erstarrte sofort wieder und schmolz zum zweitenmal — unter Zersetzung — bei 230—235°. Dieses Produkt war das *Disemicarbazon*, das auch entstand, als man *freies* Semicarbazid in absoluter alkoholischer Lösung auf das Oxymethylenderivat einwirken ließ.

0,1062 g Subst.: 30,9 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{10}H_{18}O_2N_6$ Ber. N 33,1 Gef. N 32,9.

Semicarbazidderivate aus dem Oxymethylen-dimethyl-cyclohexanon.

Aus einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Oxymethylenderivat (1 Molgew.) und *essigsaurem* Semicarbazid (1 Molgew.) hatten sich bei Zimmertemperatur nach 2 Stunden 85 Proc. der theoretisch möglichen Menge eines bicyclischen *Carbonamids* ausgeschieden. Aus dem Filtrat fielen auf Zusatz von Wasser weitere 10 Proc. derselben Substanz. Der Körper schmolz, in ein Bad von passender Temperatur eingetaucht, scharf bei 133° bis 134°, erstarrte und schmolz zum zweitenmal bei 148—149°. Es lag also die *labile* Form vor. Das Auftreten der stabilen Modifikation wurde nicht beobachtet. Als man jedoch den Versuch mit *salzsaurem* Semicarbazid wiederholte, erhielt man nur 60 Proc. d. Th. an *labilem* Produkt; aus dem Filtrat wurden durch Wasser und etwas Schwefelsäure 20 Proc. an *stabilem* Isomeren gefällt. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung konnte durch Umkrystallisieren auf 151—152° erhöht werden. Die labile Form ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Äther, Aceton und Chloroform.

0,1348 g Subst.: 0,3074 g CO_2, 0,0950 g H_2O. — 0,1085 g Subst.: 20,5 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{10}H_{15}ON_3$	Ber. C 62,1	H 7,8	N 21,7
	Gef. „ 62,2	„ 7,9	„ 21,8.

Das *Semicarbazon* des *benzoylierten Oxymethylenderivates* schied sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Esters und der wäßrigen von essigsaurem Semicarbazid sofort aus. Nach 2 Stunden wurde abgesaugt. Ausbeute: 60 Proc. d. Th. Zur Reinigung wurde der Körper in Methylalkohol gelöst und mit Wasser ausgespritzt. Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzin, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig.

Digitized by Google

0,1100 g Subst.: 13,1 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{17}H_{21}O_3N_3$ Ber. N 13,3 Gef. N 13,6.

Durch Alkohol und Salzsäure sowie durch Eisessig wurde die Verbindung in der Wärme bis zum Dimethyl-tetrahydro-indazol abgebaut. Als man aber eine alkoholische Lösung des Semicarbazons unter guter Kühlung mit der gleichen Menge 2n-Natronlauge versetzte und das Gemisch im Vakuum eindunsten ließ, entstand das *stabile Carbonamid* vom Schmelzpunkt 151—152°.

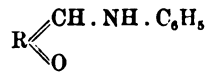
Das *Bisemicarbazon* des *Oxymethylenderivates* wurde in der gleichen Weise wie das niedrigere Homologe dargestellt. Ausbeute: 85% d. Th. Aus der Mutterlauge fiel auf Zusatz von Wasser und Schwefelsäure das *stabile Carbonamid* (10 Proc. d. Th.) aus. Das gewaschene und getrocknete Bisemicarbazon schmilzt bei 188—191°, wird wieder fest und schmilzt dann unter Zersetzung bei 228—232°. Die Umlagerung in die stabile Form findet bereits statt, wenn man den Körper aus heißem Wasser umkrystallisiert. Diese Modifikation ist in heißem Wasser und Alkohol schwer löslich, in den meisten anderen organischen Mitteln praktisch unlöslich.

0,1527 g Subst.: 43,9 ccm N (22°, 743 mm).

$C_{11}H_{20}O_2N_6$ Ber. N 31,3 Gef. N 31,7.

Kocht man das Disemicarbazon mit ganz verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich erst das *stabile Carbonamid* und dann weiter das *Hydroindazol.*

Dasselbe Disemicarbazon entstand auch, als man das Anilid



und essigsaures Semicarbazid in wäßrig-alkoholischer Lösung 2 Tage auf 50° erwärmte.

Dieses *Anilid* schied sich unter schwacher Erwärmung als braunes Öl aus, als man die methylalkoholische Lösung des Oxymethylenderivates mit der äquivalenten Menge Anilin in 30-proc. Essigsäure versetzte. Das in üblicher Weise gereinigte Produkt ging unter 23 mm Druck bei 218—220° als gelbliches Öl über. Ausbeute: 70 Proc. d. Th. Nach $^1/_2$ jährigem Aufbewahren war ein Teil des Präparates erstarrt, doch zerflossen die Krystalle beim Aufstreichen auf Ton.

0,1439 g Subst.: 0,4129 g CO_2, 0,1085 g H_2O. — 0,6550 g Subst.: 38,1 ccm N (21°, 740 mm).

Digitized by Google

$C_{10}H_{19}ON$	Ber. C 78,6	H 8,4	N 6,1
	Gef. „ 78,3	„ 8,4	„ 6,4.

5-Methyl-4, 5, 6, 7-tetrahydro-indazol.

Das durch Verseifung des Carbonamids erhaltene Rohprodukt wird zweckmäßig durch Destillation im Vakuum gereinigt. Unter 20 mm Druck geht es bei 168° über; das Destillat erstarrt zu einer steinharten Masse. Aus verdünntem Alkohol oder Aceton scheidet sich die Verbindung in kleinen, unansehnlichen Krystallen aus, die bei 74—75,5° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Auf verdünnter Salzsäure „tanzt" die Substanz, wie Campher auf Wasser.

0,1522 g Subst.: 0,3930 g CO_2, 0,1184 g H_2O. — 0,1286 g Subst.: 23,7 ccm N (17°, 744 mm).

$C_8H_{12}N_2$	Ber. C 70,5	H 8,9	N 20,6
	Gef. „ 70,4	„ 8,7	„ 20,8.

Das *Pikrat* kommt aus Äther in winzigen, gelben Krystallen heraus und schmilzt bei 156—157°.

4, 6-Dimethyl-4, 5, 6, 7-tetrahydro-indazol.

Diesen Körper erhält man zunächst immer als ein Öl, das unter 10 mm Druck bei 151—152° siedet und so zähflüssig ist, daß man das Gefäß umkehren kann, ohne daß die Substanz herausfließt. Freiwillig fest wird sie, wenn überhaupt, äußerst langsam, denn eine eingeschmolzene Probe zeigte nach $^1/_2$ Jahr noch keine Spur von Krystallen. Verreibt man aber das Öl kräftig, so erstarrt es plötzlich zu farblosen Krystallen, die in allen organischen Mitteln sehr leicht löslich sind und bei 76° bis 77° schmelzen. Eine Probe, die über das Pikrat gereinigt war, zeigte denselben Schmelzpunkt.

0,1704 g Subst.: 0,4499 g CO_2, 0,1409 g H_2O. — 0,1335 g Subst.: 22,1 ccm N (17°, 751 mm).

$C_9H_{14}N_2$	Ber. C 71,9	H 9,4	N 18,7
	Gef. „ 72,0	„ 9,3	„ 18,9.

Pikrat: Dunkelgelbe Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 167—168°.

1- und 2-Phenylderivat des 5-Methyl-4, 5, 6, 7-tetrahydro-indazols.

Alle Versuche wurden nach dem Muster der früher beschriebenen ausgeführt; es sei daher bezüglich der Einzelheiten auf die erste Arbeit und die Dissertation verwiesen.

Digitized by Google

Benzoesäureester des Oxymethylenderivates und essigsaures Phenylhydrazin. Das primäre Kondensationsprodukt schied sich nach einiger Zeit als fester, gelber Körper ab, verharzte aber so rasch, daß auf seine Isolierung verzichtet wurde. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure verarbeitete man alles auf den bicyclischen Körper, nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf und fällte nach dem Trocknen mit Überchlorsäure. Das ausgeschiedene Salz war einheitlich und schmolz bei 158—160°. Die Ausbeute an *2-Phenylderivat* betrug 50 Proc. d. Th.

Oxymethylenderivat und freies Phenylhydrazin. Nach der üblichen Aufarbeitung ging das Reaktionsprodukt unter 18 mm Druck bei 193° als Öl über, erstarrte aber bald. Das *Perchlorat* des Körpers schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig gleichfalls bei 158—160°; es war also auch bei diesem Versuch das *2-Phenylderivat* entstanden. Glasglänzende, farblose Prismen aus Leichtbenzin. Schmelzp. 68—69°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,2354 g Subst.: 0,6835 g CO_2, 0,1590 g H_2O. — 0,1700 g Subst.: 19,8 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{14}H_{16}N_2$	Ber. C 79,2	H 7,6	N 13,2
	Gef. „ 79,2	„ 7,6	„ 13,1.

Oxymethylenderivat und salzsaures Phenylhydrazin. Das bei 0° gebildete Produkt siedete unter 15 mm Druck bei 193° und erstarrte. Aus Leichtbenzin schied sich der Körper zunächst ölig aus, jedoch verwandelte sich das Öl bald in einen Brei von Krystallen, die man mit Leichtbenzin wusch und im Vakuum trocknete. Die Base schmolz bei 62,5—63,5°, ihr *Perchlorat*, das man durch Ausfällen mit absolutem Äther aus der chloroformischen Lösung reinigte, bei 109—111°. Die Verbindung war somit nicht identisch mit der oben beschriebenen und stellte das *1-Phenylderivat* dar.

0,0649 g Subst.: 7,8 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{14}H_{16}N_2$	Ber N 13,2	Gef. N 13,4.

Oxymethylenderivat und essigsaures Phenylhydrazin. Das Reaktionsprodukt schmolz unscharf bei etwa 50° und war ein Gemisch der beiden Isomeren. Eine Trennung war wegen der Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften nicht möglich.

Versuche, aus einer der obenerwähnten entsprechenden *Anilidoverbindung* zu einem Phenylindazol zu gelangen, schlugen fehl, da auch bei andauerndem Kochen einer alkoholisch-eisessigsauren Lösung von Oxymethylenderivat und *Phenylhydrazin* keine Umsetzung eintrat. Ebensowenig reagierte das Anilid mit *Semicarbazid*. Mit *Hydroxylamin* entstand dagegen ein gut krystallisierter Körper vom Schmelzp. 130—131°, der die Zusammensetzung eines *Oxims* des Anilids besaß, jedoch wurde die Substanz bis jetzt nicht näher untersucht.

Das *Anilid* selber krystallisiert aus Alkohol in kleinen, glänzenden, gelben Tafeln und schmilzt bei 150,5—151,5°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol, schwer in Äther.

0,1288 g Subst.: 7,2 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{14}H_{17}ON$	Ber. N 6,5	Gef. N 6,3.

Digitized by Google

1- und 2-Phenylderivat des 4, 6-Dimethyl-4, 5, 6, 7-tetrahydro-indazols.

Benzoyliertes Oxymethylenderivat und essigsaures Phenylhydrazin. Das ausgeschiedene *Phenylhydrazon* wurde durch Verreiben mit niedrigsiedendem Petroläther gereinigt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 70 Proc. d. Th. Bräunt sich bei 101° und schmilzt bei 103—106°. An der Luft zersetzt sich der Körper allmählich; ein eingeschmolzenes Präparat sah nach 1 Jahr noch unverändert aus.

0,2258 g Subst.: 16,2 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{22}H_{24}O_2N_2$ Ber. N 8,0 Gef. N 8,0.

Zur Umwandlung in das *2-Phenylderivat* erwärmte man das Hydrazon $^1/_2$ Stunde mit 30-proc. Schwefelsäure, arbeitete auf und rektifizierte die Base im Vakuum. Die Ausbeute war quantitativ.

Das bei der Kondensation ursprünglich abgefallene Filtrat wurde in gleicher Weise aufgearbeitet und lieferte noch eine beträchtliche Menge desselben Phenyl-hydroindazols. Hellgelbes Öl. Siedep.$_{18}$: 194°.

0,1238 g Subst.: 0,3614 g CO_2, 0,0916 g H_2O. — 0,1282 g Subst.: 14,0 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{15}H_{18}N_2$	Ber. C 79,6	H 8,0	N 12,4
	Gef. „ 79,6	„ 8,3	„ 12,4.

$d_4^{16,6} = 1,0625$. — $n_\alpha = 1,57793$, $n_{He} = 1,58445$, $n_\beta = 1,60117$ bei 16,6°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{15}H_{18}N^{II}N-N=C<$ (226,16)	68,48	68,96	1,61
Gef.	70,63	71,28	2,30
E M	+2,15	+2,32	+0,69
E Σ	+0,95	+1,02	+43 %

Das *Perchlorat* läßt sich aus wenig Chloroform durch absoluten Äther ausspritzen und schmilzt bei 199—200°, erweicht jedoch von 192° an.

Oxymethylenderivat und freies Phenylhydrazin. Vermischt man äquimolekulare Mengen der Komponenten in stark gekühlter alkoholischer Lösung, so scheidet sich sofort ein dicker Niederschlag des *Di-phenylhydrazons* aus, den man nach $^1/_4$ Stunde absaugt, mehrfach mit eiskaltem Alkohol wäscht und im Vakuumexsiccator trocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 80 Proc. d. Th. Nimmt man die doppelte Menge Phenylhydrazin, so steigt sie auf 80 Proc. Auch durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Phenylhydrazon des benzoylierten Oxymethylenderivates gewinnt man diesen Körper. Ganz frisch schmilzt er bei 171—172° oder wenig tiefer, doch fängt beim Aufbewahren der Schmelzpunkt alsbald an zu sinken.

0,3146 g Subst.: 0,8681 g CO_2, 0,2232 g H_2O. — 0,1840 g Subst. 26,7 ccm N (15°, 753 mm).

$C_{21}H_{26}N_4$	Ber. C 75,4	H 7,8	N 16,8
	Gef. „ 75,3	„ 7,9	„ 16,8.

Digitized by Google

Erwärmt man das Filtrat vom Di-phenylhydrazon mit ein paar Tropfen Schwefelsäure, so scheidet sich ein braunes Öl aus, das in ätherischer Lösung mit Säure und Alkali gewaschen und dann im Vakuum rektifiziert wird, wobei es gelb übergeht. Es stellt ein Gemisch der beiden Phenyltetrahydro-indazole dar. In derselben Weise wird auch das Diphenylhydrazon selber verarbeitet.

Die *Trennung* der Isomeren erfolgt mit Hilfe der *Perchlorate*. Man löst das Gemisch der Perchlorate in heißem Chloroform, versetzt bis zur Trübung mit absolutem Äther, läßt erkalten und filtriert die ausgeschiedenen Krystalle ab. Aus dem Filtrat erhält man auf Zusatz von mehr Äther eine zweite Fällung. Nachdem diese Operation viermal wiederholt war, schmolz die schwerer lösliche Fraktion bei 199—200°, war also das Salz des *2-Phenylderivates*. Das isomere Salz schmolz unscharf bei 154° bis 163° und bestand der Hauptsache nach aus dem 1-Derivat. Die aus ihm in Freiheit gesetzte *Base* siedete unter 13 mm Druck bei 187°, erstarrte bald nach der Destillation und konnte aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisiert werden. Das reine *1-Phenylderivat* schmilzt bei 71—72°, sein *Perchlorat* bei 177—178°, wenn man die Probe in ein Bad von 175° eintaucht und dann weiter erhitzt. In organischen Mitteln löst sich die Base sehr leicht.

0,4216 g Subst.: 45,9 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{15}H_{16}N_2$ Ber. N 12,4 Gef. N 12,3.

I. $d_4^{20,5} = 1,0660$. — $n_\alpha = 1,56990$, $n_{He} = 1,57555$, $n_\beta = 1,58967$ bei 20,5°.[1])

II. $d_4^{99,7} = 1,0096$. — $n_\alpha = 1,53791$, $n_{He} = 1,54329$ bei 99,7°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{15}H_{16}N^{II}N{-}N{=}C\langle{}^{=}_{4}$ (226,16)		68,48	68,93	1,61
Gef.	I.	69,60	70,16	1,96
	II.	70,06	70,64	—
EM von I		+1,12	+1,20	+0,35
EΣ „		+0,50	+0,53	+22 %

Das Mengenverhältnis des entstandenen 1- und 2-Derivates war 1:3.

Oxymethylenderivat und salzsaures Phenylhydrazin. Ein Versuch bei 0° wurde nach 2 Stunden aufgearbeitet. Nur 30 Proc. d. Th. eines Gemisches der beiden Phenylderivate waren entstanden. Das Mengenverhältnis

[1]) Bestimmungen in stark unterkühltem Zustand.

Digitized by Google

von 1:2-Derivat war 1:1. Als man den Versuch in Gegenwart überschüssiger Salzsäure wiederholte, sank die Ausbeute auf 10 Proc.; 85 Proc. unverändertes Oxymethylenderivat wurden zurückgewonnen. Das Verhältnis von 1:2-Derivat war dasselbe. Bei 40° erhielt man 50 Proc. der theoretischen Ausbeute. 1:2-Derivat = 7:1. Auch bei 100° wurde nur eine Ausbeute von 50 Proc. d. Th. erzielt. 1:2-Derivat = 9:1.

2-Benzyl-5-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol.

Um diesen Körper in einheitlichem Zustand zu erhalten, kondensierte man den Benzoesäureester des Oxymethylenketons unter Eiskühlung mit essigsaurem Benzylhydrazin. Das primäre Reaktionsprodukt, das Hydrazon, konnte nicht gefaßt werden, vielmehr entstand unter Abspaltung von Benzoesäure sofort das Indazol. Ausbeute 50 Proc. d. Th.

Gelbes, dickflüssiges Öl, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. Siedep.$_{21}$: 203°. Schwache Base.

0,1284 g Subst.: 14,7 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{15}H_{18}N_2$ Ber. N 12,4 Gef. N 12,6.

Pikrat: Kleine, glasglänzende, gelbe Kryställchen vom Schmelzp. 132° bis 133°.

Aus dem Methyl-tetrahydro-indazol und Benzylchlorid entstand sowohl bei Wasserbadtemperatur wie bei 160° die gleiche Substanz. Ebenso bildete sich der Körper allein, als man das Indazol mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid kochte. Ausbeute 90 Proc. d. Th. Wurde dagegen das Oxymethylenderivat unter starker Kühlung in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Benzylhydrazin kondensiert, so erhielt man ein Reaktionsprodukt, dessen Pikrat unscharf bei etwa 125—126° schmolz. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Methylalkohol konnte daraus das Pikrat vom Schmelzpunkt 132—133° gewonnen werden. Aus der Mutterlauge ließ sich ein Pikrat isolieren, das schließlich bei 110—111° schmolz und vermutlich das Salz des 1-Benzylderivates darstellte, jedoch blieb seine Reinheit fraglich; auch reichte die Menge nicht aus, um die zu einer näheren Untersuchung erforderliche Menge der freien Base darzustellen.

Benzylderivate des 4,6-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazols.

Die Kondensation des Benzoesäureesters vom Oxymethylenderivat mit essigsaurem Benzylhydrazin verlief wie bei den Homologen. Die Ausbeute an der als *2-Benzylderivat* aufgefaßten Verbindung betrug 70 Proc. d. Th., jedoch nur dann, wenn man in möglichst wasserfreier eisessigsaurer Lösung arbeitete. Schon

Digitized by Google

geringe Beimengungen von Wasser ließen, vielleicht infolge vorzeitiger Verseifung des Esters, daneben beträchtliche Mengen — bis zu einem Drittel — des 1-Isomeren entstehen. Ganz ließ sich dessen Bildung auch bei sorgfältigstem Wasserausschluß nicht vermeiden.

Das vermutliche *2-Benzylderivat* siedet unter 12 mm Druck bei 201,5° bis 202° und erstarrt zu derben, durchsichtigen Krystallen, die bei 36—37,5° schmelzen. Wird von 2n-Salzsäure nur schwer aufgenommen und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

0,1020 g Subst.: 0,2985 g CO_2, 0,0735 g H_2O. — 0,2412 g Subst.: 24,3 ccm N (17°, 749 mm).

$C_{16}H_{20}N_2$	Ber. C 79,9	H 8,4	N 11,7
	Gef. „ 79,8	„ 8,1	„ 11,5.

$d_4^{16,1} = 1,0423$. — $n_\alpha = 1,55100$, $n_{He} = 1,55556$, $n_\beta = 1,56676$, $n_\gamma = 1,57659$ bei 16,1°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{16}H_{20}N^{II}N{-}N{=}C\langle_4$ (240,18)	73,07	73,58	1,68	2,74
Gef.	73,52	74,02	1,73	2,80
EM	+0,45	+0,44	+0,05	+0,06
EΣ	+0,19	+0,18	+ 3%	+ 2%

Das *Pikrat* scheidet sich aus ätherischer Lösung erst beim Kratzen ab. Es läßt sich gut aus Benzol umkrystallisieren, bildet glasglänzende, hellgelbe Prismen und schmilzt bei 172°.

Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Hydroindazol und Benzylchlorid auf 200° erhielt man in einer Ausbeute von 85 Proc. d. Th. ein Gemisch von 1- und 2-Benzylderivat, das leicht in seine Bestandteile zerlegt werden konnte, da das 1-Isomere kein Pikrat bildet. Die Menge des 2-Derivates war doppelt so groß wie die des Isomeren. Bei Wasserbadtemperatur verlief die Umsetzung in derselben Weise, nur war die Ausbeute geringer, nämlich 60 Proc. d. Th. Das Mengenverhältnis der Isomeren war das gleiche.

Das vermutliche *1-Benzylderivat* ist ein gelbliches Öl vom Siedep.$_{13}$ 191—192°, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Es ist gleichfalls eine schwache Base.

0,2692 g Subst.: 28,6 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{16}H_{20}N_2$ Ber. N 11,7 Gef. N 11,8.

Digitized by Google

$d_4^{17,4} = 1{,}0407$. — $n_\alpha = 1{,}53968$ $n_{He} = 1{,}54391$, $n_\beta = 1{,}55446$, $n_\gamma = 1{,}56371$ bei 17,4°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{16}H_{20}N^{II}N{-}N{=}C\overline{]}_4$ (240,18)	73,07	73,58	1,68	2,74
Gef.	72,37	72,84	1,65	2,66
EM	−0,70	−0,74	−0.03	−0.08
EΣ	**−0,29**	**−0,31**	−2%	−3%

Als die Benzylierung des Hydroindazols in der üblichen Weise in Gegenwart von Alkali durchgeführt wurde, entstand in 80 Proc. der theoretischen Ausbeute ein Produkt, das wiederum ein Gemisch von 2 Tln. 2-Derivat und 1 Tl. 1-Derivat war.

Äthylderivate des 5-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazols.

Bei der Behandlung des Hydroindazols mit Bromäthyl und Natriumalkoholat auf dem Wasserbad erhielt man in einer Ausbeute von 70 Proc. d. Th. ein Produkt, das unter 17 mm Druck bei 121—126° überging. Man löste es in der 50fachen Menge Äther und gab die berechnete Menge Pikrinsäure in feuchtem Äther hinzu. Der sofort ausfallende Niederschlag wurde rasch abgesaugt, worauf im Filtrat alsbald ein zweites Pikrat auszukrystallisieren begann. Beide Salze krystallisierte man aus Alkohol um, bis der Schmelzpunkt des ersten bei 152—153°, der des zweiten bei 113—114° konstant geworden war. Beide bilden gelbe Nadeln, doch ist das 1-Derivat tiefer gefärbt.

Das *2-Äthylderivat*, das zum hochschmelzenden Pikrat gehört, ist ein farbloses Öl, das unter 16 mm Druck bei 121° siedet.

0,0969 g Subst.: 15,0 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{10}H_{16}N_2$ Ber. N 17,1 Gef. N 17,3.

Das *1-Äthylderivat* ist gleichfalls ein farbloses Öl und siedet unter 22 mm Druck bei 124°.

0,1081 g Subst.: 17,0 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{10}H_{16}N_2$ Ber. N 17,1 Gef. N 17,3.

Als man das Hydroindazol mit der 3fach molekularen Menge Bromäthyl 1 Tag im Rohr auf 100° erhitzte, entstand in einer Ausbeute von 75 Proc. d. Th. ein Öl, das mit Pikrinsäure nur das Salz vom Schmelzp. 152—153° lieferte. Es war also anscheinend nur *2-Derivat* gebildet worden.

Digitized by Google

Äthylderivate des 4,6-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazols.

Bei der Äthylierung des Hydroindazols durch eintägiges Erhitzen mit Jodäthyl im Rohr auf 100° erhielt man nach der üblichen Aufarbeitung in einer Ausbeute von 70 Proc. d. Th. ein Öl, das unter 13 mm Druck zwischen 118° und 128° überging. Es wurde in der 300fachen Menge Äther gelöst und mit der nötigen Menge Pikrinsäure versetzt. Beim Kratzen an den Gefäßwänden fiel ein *Pikrat* aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 139—141° schmolz. Grünstichig gelbe, winzige Kryställchen. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Beim Eindunsten des Filtrates schied sich das *isomere Salz* ab, das gleichfalls aus Alkohol umkrystallisiert wurde und bei 114—115° schmolz. In den gebräuchlichen Mitteln leichter löslich als das Isomere. Glasglänzende, flache, gelbe Prismen.

Das *2-Äthylderivat* — aus dem höher schmelzenden Pikrat — siedet unter 13 mm Druck bei 118—118,5° und ist ein farbloses Öl.

0,1790 g Subst.: 24,8 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{11}H_{18}N_2$ Ber. N 15,7 Gef. N 15,7.

$d_4^{15,5} = 0{,}9716$. — $n_\alpha = 1{,}49584$, $n_{He} = 1{,}49915$, $n_\beta = 1{,}50417$, $n_\gamma = 1{,}51893$ bei 15,5°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{18}N^{II}N{-}N{=}C\langle$ (178,16)	53,77	54,09	1,10	1,80
Gef.	53,55	53,85	1,04	1,65
EM	−0,22	−0,24	−0,06	−0,15
EΣ	−0,12	−0,13	−5%	−8%

Das *1-Äthylderivat*, gleichfalls ein farbloses Öl, siedet unter 15 mm Druck bei 121—123°.

0,1990 g Subst.: 0,5381 g CO_2, 0,1830 g H_2O. — 0,1851 g Subst.: 24,65 ccm N (15°, 757 mm).

$C_{11}H_{18}N_2$ Ber. C 74,1 H 10,2 N 15,7

Gef. „ 73,7 „ 10,3 „ 15,5.

$d_4^{15,4} = 0{,}9753$. — $n_\alpha = 1{,}49892$, $n_{He} = 1{,}50232$, $n_\beta = 1{,}51054$, $n_\gamma = 1{,}51787$ bei 15,4°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{18}N^{II}N{-}N{=}C\langle$ (178,16)	53,77	54,09	1,10	1,80
Gef.	53,63	53,94	1,05	1,71
EM	−0,14	−0,15	−0,05	−0,09
EΣ	−0,08	−0,08	− 4%	−5%

Bei der Äthylierung in Gegenwart von Alkali entstand in 76 Proc. Ausbeute ein Produkt, das sich bei der Trennung über die Pikrate gleichfalls als ein Gemisch der beiden Isomeren im Verhältnis 1:1 erwies.

2-Carbonsäure-äthylester. Durch 2stündiges Kochen von Hydroindazol mit der 2fach molekularen Menge Chlorameisen-

Digitized by Google

säure-äthylester erhielt man den N-Carbonsäureester in einer Ausbeute von 70 Proc. d. Th. Quantitativ war die Ausbeute, wenn man das Hydroindazol in möglichst wenig Äther löste, 1 Molg. Pyridin zufügte und unter Eiskühlung $1^1/_2$ Molg. Chorameisensäureester zutropfen ließ.

Die Substanz war anfangs ein farbloses Öl, das unter 20 mm Druck bei 182—182,5° siedete. Nach einiger Zeit wurde sie aber fest und ließ sich aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisieren. Glasglänzende, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 63°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,0980 g Subst.: 0,2340 g CO_2, 0,0742 g H_2O. — 0,1096 g Subst.: 12,1 ccm N (10°, 743 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$	Ber. C 64,8	H 8,2	N 12,6
	Gef. „ 65,0	„ 8,5	„ 12,8.

Von heißem Wasser und eiskalter Natronlauge wird der Ester nicht angegriffen; erwärmt man ihn aber gelinde mit der Lauge, so wird er zum Hydroindazol verseift.

Als man den Ester im Ölbad unter gewöhnlichem Druck erhitzte, begann bei etwa 200° die Abspaltung von Kohlendioxyd, die nach 2stündigem Erhitzen auf 230—235° beendet war. Das Spaltungsprodukt ging unter einem Druck von 15 mm bis auf einen ganz geringen harzigen Rückstand konstant bei 121—123° über und lieferte ausschließlich ein *Pikrat* vom Schmelzp. 139—140°. Der Ester war demnach glatt in Kohlendioxyd und *2-Äthylderivat* zerfallen.

2,5-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol.

Benzoyliertes Oxymethylenderivat und essigsaures Methylhydrazin gab man in alkoholisch-wäßriger Lösung unter Eiskühlung zusammen, erwärmte aber, da sich das primäre Reaktionsprodukt nicht fassen ließ, zum Schluß das Gemisch mit etwas Schwefelsäure auf dem Wasserbad. Ausbeute: 50 Proc. d. Th. Das *2-Methylderivat* ist ein farbloses Öl, das unter 14 mm Druck bei 114° siedet.

0,1825 g Subst.: 29,2 ccm N (15°, 750 mm).

$C_9H_{14}N_2$	Ber. N 18,7	Gef. N 18,4.

Das *Pikrat* fällt auch in sehr großer Verdünnung in kleinen, gelben Kryställchen aus der ätherischen Lösung aus, kann aus Alkohol umkrystallisiert werden und schmilzt bei 170—171°.

Digitized by Google

1,4,6- und 2,4,6-Trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol.

Benzoesäureester des Oxymethylenderivates und Methylhydrazin. a) Unter Eiskühlung gab man eine wäßrige Lösung von *essigsaurem* Methylhydrazin zu der äquimolekularen Menge des Esters in Eisessig und ließ bei Zimmertemperatur stehen. Als nach 12 Stunden noch nichts ausgefallen war, erwärmte man 1 Stunde auf dem Wasserbad und arbeitete dann auf. Die Ausbeute an Basengemisch betrug 75 Proc. d. Th. Die Trennung der *Pikrate*, die in diesem Fall wegen der ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse nicht glatt gelang, erfolgte durch häufiges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Das Verhältnis von 1- zu 2-Derivat war schätzungsweise wie 5:1

b) Der Versuch wurde in alkoholisch-ätherischer Lösung mit *freiem* Methylhydrazin wiederholt. Auch hierbei wurde, da keine Abscheidung stattfand, zum Schluß erwärmt. Das in einer Ausbeute von 80 Proc. d. Th. erhaltene Öl, das unter 12 mm Druck bei 118° überging, gab mit Pikrinsäure nur sehr wenig 2-Pikrat vom Schmelzp. 174—175°; das Hauptprodukt bildete das 1-Pikrat vom Schmelzp. 146—147°.

Das *1,4,6-Trimethyl-hydroindazol* ist ein leicht bewegliches Öl vom Siedep.$_{12}$ 118—119°, das sich in 2n-Salzsäure leicht löst und beim Verdünnen mit Wasser nicht wieder ausfällt.

0,3250 g Subst.: 19,8 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{10}H_{16}N_2$ Ber. N 17,1 Gef. N 17,0.

$d_4^{19,8} = 0,9886$. — $n_\alpha = 1,49758$, $n_{He} = 1,50115$, $n_\beta = 1,50958$, $n_\gamma = 1,51691$ bei 19,8°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}N^{II}N{-}N{=}C\langle$ (164,15)	49,17	49,47	1,03	1,69
Gef.	48,64	48,93	0,99	1,59
EM	−0,53	−0,54	−0,04	−0,10
EΣ	−0,32	−0,33	−4 %	−6 %

Das *Pikrat* krystallisiert aus verdünntem Alkohol in hellgelben, glänzenden, flachen Nadeln.

Benzoat des Oxymethylenderivates und α-Methyl-semicarbazid. Äquimolekulare Mengen der beiden Substanzen wurden in alkoholisch-wäßriger Lösung zusammengegeben. In der Kälte trat keine Umsetzung ein, ebensowenig bei 5stündigem Erwärmen auf 40—50°. Erst nach 3stündigem Kochen am Rückflußkühler konnte kein unveränderter Ester mehr nachgewiesen werden. Die Aufarbeitung ergab in guter Ausbeute das *1-Methylderivat*, daneben Spuren des 2-Isomeren. Ganz ähnlich verlief eine Kondensation in Eisessig.

Methyläther des Oxymethylenderivates und α-Methyl-semicarbazid. Der *Methyläther* wurde nach einem Claisenschen Verfahren dargestellt. Er ist ein farbloses Öl, das unter 13 mm Druck bei 117° siedet.

0,4836 g Subst.: 1,2650 g CO_2, 0,4151 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$ Ber. C 71,4 H 9,6 Gef. C 71,4 H 9,6.

Digitized by Google

Man vermischte eine absolut ätherische Lösung des Äthers mit einer alkoholischen von Methyl-semicarbazid, ließ 24 Stunden stehen, erwärmte einige Zeit auf 30° und dunstete schließlich die immer noch klare Flüssigkeit völlig ein. Um das hinterbliebene zähe, gelbe Öl von etwa noch beigemengtem Methyl-semicarbazid zu befreien, schüttelte man seine ätherische Lösung mehrfach mit Wasser durch, trocknete und dunstete abermals ein. Wieder blieb ein klares, gelbes, zähflüssiges Öl zurück, das ohne weitere Reinigung analysiert wurde.

0,1543 g Subst.: 0,3353 g CO_2, 0,1325 g H_2O. — 0,1568 g Subst.: 23,6 ccm N (9°, 741 mm).

$C_{12}H_{21}O_3N_3$	Ber. C 60,2	H 8,8	N 17,6
	Gef. „ 59,3	„ 9,6	„ 17,6.

Die Werte beweisen, daß das *Methyl-semicarbazon* des Äthers in nicht ganz reinem Zustand vorlag. Man nahm nunmehr das Öl in Alkohol auf, kochte mit 30-proc. Schwefelsäure, machte die Base mit Ammoniak frei und rektifizierte schließlich im Vakuum. Bei der Behandlung mit Pikrinsäure erhielt man als nahezu einziges Produkt ein Pikrat vom Schmelzpunkt 174—175°, also die *2-Verbindung*. Neben ihm wurde nur ganz wenig eines gegen 140° schmelzenden Pikrates isoliert, das wegen seiner geringen Menge nicht weiter gereinigt werden konnte, vermutlich aber das 1-Derivat war.

Das *2-Methylderivat* ist ebenfalls ein farbloses Öl, siedet unter 12 mm Druck bei 124° und zeigt eine ähnliche Basizität wie das Isomere.

0,2000 g Subst.: 30,6 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{10}H_{16}N_2$ Ber. N 17,1 Gef. N 17,1.

$d_4^{25,4} = 0,9823$. — $n_\alpha = 1,49398$, $n_{He} = 1,49728$, $n_\beta = 1,50528$ bei 25,4°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{17}N^{II}N{-}N{=}C\langle$ (164,15)	49,17	49,47	1,03
Gef.	48,65	48,92	0,94
EM	−0,52	−0,55	−0,09
EΣ	**−0,32**	**−0,34**	**−9 %**

Das *Pikrat* sieht dem Isomeren ähnlich, bildet aber kürzere Prismen.

Oxymethylenderivat und schwefelsaures Methylhydraxin. Äquimolekulare Mengen beider Substanzen wurden in wäßrig-alkoholischer Lösung 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Ausbeute: 90 Proc. d. Th. Das Reaktionsprodukt bestand aus 1- und 2-Methylderivat im Verhältnis 3 : 1.

Dimethyl-hydroindazol und Brommethyl. Man erhitzte das Hydroindazol mit etwas mehr als der berechneten Menge Brommethyl und etwas Methylalkohol 2 Tage im Rohr auf 100°. Ausbeute: 60 % d. Th. Die isomeren Methylverbindungen waren im gleichen Mengenverhältnis entstanden wie beim vorhergehenden Versuch.

4, 6-Dimethyl-4, 5, 6, 7-tetrahydro-indazol-2-carbonsäure-methylester. Wurde wie das Homologe dargestellt. Läßt sich aus niedrigsiedendem

Digitized by Google

Petroläther umkrystallisieren; im übrigen sehr leicht löslich. Farblose, feine Nädelchen vom Schmelzp. 74—75°. Siedep.$_{15}$ = 167—168°.

0,1131 g Subst.: 13,3 ccm N (10°, 742 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 13,5 Gef. N 13,7.

Als man den Ester unter gewöhnlichem Druck erhitzte, begann bei 175° die Abspaltung von Kohlendioxyd und war nach 2stündigem Erhitzen auf 180—190° beendet. Unter 12 mm Druck destillierte bei 121—124° ein farbloses Öl, das in der Hauptsache aus dem *2-Methyl-hydroindazol* bestand und daneben nur sehr geringe Mengen des 1-Isomeren enthielt.

(Geschlossen den 14. Juli 1925.)

Digitized by Google

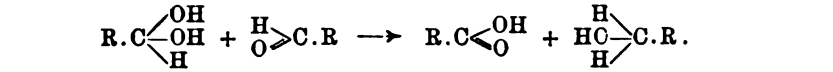
Ein neues Verfahren zur Reduktion von Aldehyden und Ketonen;

von *Hans Meerwein* und *Rudolf Schmidt*.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Königsberg.]

(Eingelaufen am 25. Juni 1925.)

Die von Cannizzaro aufgefundene, unter der Einwirkung *wäßriger Alkalien* erfolgende Disproportionierung der Aldehyde zu äquivalenten Mengen Alkohol und Carbonsäure, bildet die klassische und zugleich charakteristische Methode zur Darstellung der aromatischen Alkohole. Die Methode besitzt deshalb ein über ihre präparative Bedeutung hinausgehendes Interesse, weil sich auch im tierischen Organismus unter der Mitwirkung von Fermenten analoge Dismutationen der Aldehyde vollziehen. Nach der Wielandschen Auffassung handelt es sich bei dem zuletztgenannten Vorgang um eine *Dehydrierung der Aldehydhydrate*, wobei ein zweites Aldehydmolekül in seiner Anhydridform den bei der Dehydrierung frei werdenden Wasserstoff aufnimmt, d. h. als Wasserstoffacceptor fungiert[1]):



Inwieweit diese Auffassung auch auf die eigentliche, unter der Einwirkung wäßriger Alkalien erfolgende Cannizzarosche Reaktion übertragen werden kann, und ob überhaupt ein Zusammenhang zwischen den beiden, in ihrem Endeffekt gleichen Reaktionen besteht, bleibe vorerst unerörtert.[2])

Anders verläuft die *Einwirkung der Alkalialkoholate auf die Aldehyde*; in diesem Falle entstehen unter Zusammentritt zweier Aldehydmoleküle *Säureester*. Die Untersuchungen von L. Claisen[3]) deuten darauf hin, daß sich diese Reaktion in folgenden Phasen abspielt:

[1]) Wieland, B. 47, 2088 (1914).

[2]) Vgl. Wieland, a. a. O. S. 2089 Anm. 4; Kohn und Trantom, Soc. 75, 1155 (1899).

[3]) Claisen, B. 20, 646 (1887)

Digitized by Google

$$R.CHO \xrightarrow{+R.CH_2ONa} R.CH\langle^{ONa}_{O.CH_2.R} \xrightarrow{+R.CHO} R.C\langle^{O.CH_2.R}_{ONa}{}^{O.CH_2.R} \xrightarrow{-R.CH_2ONa} R.C\langle^{O.CH_2.R}_{O}$$

Diese, ursprünglich fast nur auf *aromatische* Aldehyde anwendbare *Esterkondensation*, erfuhr durch den Ersatz der Alkalialkoholate durch die milder wirkenden *Aluminium-alkoholate* durch Tischtschenko[1]) eine bedeutende Erweiterung und Verallgemeinerung. Diese Esterkondensationen mittels Aluminiumalkoholaten erfolgen bei *Abwesenheit von Alkohol*, eventuell unter Zusatz eines geeigneten, indifferenten Verdünnungsmittels. Mit steigendem Molekulargewicht der Aldehyde nimmt die Geschwindigkeit der Esterbildung ab; aromatische Aldehyde reagieren weit langsamer, als aliphatische.[2]) Bei Verwendung von Aldehydgemischen entstehen *gemischte* Säureester.[3])

Mit der Cannizzaroschen Reaktion bzw. der biologischen Dismutation der Aldehyde nahe verwandt erscheint die *Reduktion von Aldehyden und Ketonen durch Alkohole.* Eine solche wurde von Ciamician und Silber[4]) beim Belichten alkoholischer Lösungen von Aldehyden und Ketonen, von Kerp[5]) beim Erhitzen einzelner Ketone, wie Benzophenon, Fluorenon, Acetophenon u. a. mit Äthyl- oder Amyl-alkohol auf 300—320° beobachtet. Eine präparative Anwendung hat diese Methode nicht gefunden. Auch ein Überleiten der Aldehyde im Dampfzustand mit überschüssigem Alkohol über Katalysatoren wie Ceroxyd bei 300—380°, führte nur zu einem recht bescheidenen Erfolg.[6])

Der *Äthylalkohol* geht bei diesen Reduktionen in *Acetaldehyd* über; es handelt sich demnach auch bei dieser Reaktion um

---

[1]) Tischtschenko, C. **1906**, II, 1309, 1552; Child und Adkins, Am. Soc. **45**, 3013 (1923).

[2]) Child und Adkins, Am. Soc. **47**, 798 (1925).

[3]) Orloff, Bl. [4] **35**, 360 (1924); Nord, Bio. Z. **106**, 275 (1920); Nakai, Bio. Z. **152**, 258 (1924).

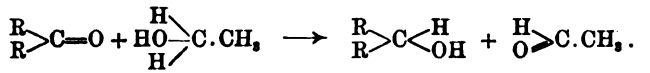
[4]) Ciamician u. Silber, B. **33**, 2911 (1900); **34**, 1536 (1901); vgl. Cohen, Rec. **39**, 243 (1920); Boeseken, Rec. **40**, 433 (1921); Porter; Rampsperger und Steel, C. **1924**, I, 1185.

[5]) Kerp, B. **28**, 1476 (1895).

[6]) Milligan und Reid, Am. Soc. **44**, 202 (1922).

Digitized by Google

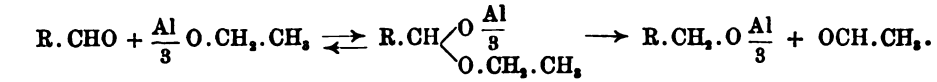
einen *nebeneinander verlaufenden Oxydations- und Reduktionsvorgang*, der ebenso wie die Dismutation der Aldehyde, als eine gleichzeitige Dehydrierung und Hydrierung aufgefaßt werden kann:[1])



Eine energischere Reduktionswirkung wie die Alkohole selbst besitzen die *alkoholischen Lösungen der Alkali-alkoholate*, jedoch sind in diesem Falle die eintretenden Reduktionen meist von sekundären Reaktionen, wie Polymerisationen, Aldolisierungen und Kondensationen, z. T. mit dem entstehenden Acetaldehyd, begleitet[2]), so daß auch dieser Methode keine größere präparative Bedeutung zukommt.

Durch *Ersatz der Alkali-alkoholate durch die Aluminiumalkoholate* können alle diese Nebenreaktionen ausgeschaltet werden und man gelangt so zu einem überaus einfachen und glatt verlaufenden *Reduktionsverfahren für Aldehyde und in beschränktem Maße auch für Ketone*, das in bezug auf sein Anwendungsgebiet die bisher bekannten Verfahren aufs vorteilhafteste ergänzt. Das Verfahren besteht darin, *daß man auf die Lösungen der Aldehyde* (*und Ketone*) *in absolutem Alkohol Aluminiumäthylat einwirken läßt.*[3])

Der *Mechanismus der Reaktion* ist höchst einfach. Zunächst vereinigt sich der zu reduzierende Aldehyd mit dem Alkohol bzw. Aluminiumäthylat zu einem *Aldehyd-alkoholat*[4]), das alsdann im weiteren Verlauf der Reaktion in anderer Richtung wieder zerfällt; z. B.:



Das *Eintreten der ersten Reaktionsphase*, d. h. *die Bildung des Äthylat-anlagerungsproduktes* läßt sich bei einzelnen Aldehyden und Ketonen an dem Auftreten eines Niederschlages, in anderen

[1]) Vgl. Wieland, B. 45, 1830 (1912).

[2]) Vgl. z. B. die Bildung der Diäthyl-carbo-benzonsäure, Amarsäure und verwandter Verbindungen beim Erhitzen von Desoxybenzoin bzw. Benzyliden-desoxy-benzoin mit alkoholischer Kalilauge (Meerwein, J. pr. [2] 97, 232 (1918).

[3]) Das Verfahren ist zum Patent angemeldet.

[4]) Meerwein, B. 53, 1830 (1920).

Digitized by Google

Fällen daran erkennen, daß die Reaktion der alkoholischen Aluminiumäthylatlösung durch den Aldehydzusatz eine beträchtliche Verschiebung nach der sauren Seite hin erfährt.[1]) Die ursprünglich gegen Phenolphthalein schwach alkalisch reagierende Äthylatlösung, zeigt nach Zugabe des Aldehyds eine Übergangsfarbe erst mit Methylrot. Daß die Aldehydalkoholate stärker saure Eigenschaften besitzen, als die Alkohole, ist durch die von Michaelis[2]) ausgeführten Bestimmungen der Säuredissoziationskonstanten von Alkoholen, Aldehyden und Acetalen der Zuckergruppe erwiesen.

Die *zweite Phase der Reaktion*, d. h. die *Spaltung der Aldehydalkoholate* in Acetaldehyd und den neuen Alkohol entspricht der bekannten *Hitzezersetzung der Äther in Aldehyde und Kohlenwasserstoffe*; sie wird im vorliegenden Fall durch eine gewisse Valenzübersättigung an dem mit den *beiden* Sauerstoffatomen beladenen Kohlenstoffatom erleichtert. Die Richtigkeit unserer Annahme vermochten wir durch Auffindung einer ganz analog verlaufenden *Acetalspaltung* zu erweisen. So zerfällt *Benzaldehyd-acetal* schon beim Erhitzen für sich, rascher und vollständiger beim Überleiten seiner Dämpfe über Thoriumoxyd bei 200° in *Acetaldehyd* und *Benzyl-äthyl-äther*[3]);

$$C_6H_5.CH<\begin{matrix}O.CH_2.CH_3\\O.CH_2.CH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5.CH_2.O.CH_2.CH_3 + OCH.CH_3$$

Die in dem obigen Schema (S. 223) wiedergegebene Reaktion kann natürlich nur zu einem *Gleichgewichtszustand* führen, da der entstehende Acetaldehyd sich seinerseits mit dem Aluminiumalkoholat des neugebildeten Alkohols in ganz analoger

---

[1]) Ein etwaiger geringer Säuregehalt des Aldehyds ist ohne Einfluß auf die Reaktion der alkoholischen Lösung, da das Aluminiumäthylat als Puffer wirkt.

[2]) Michaelis, B. 45, 3683 (1913).

[3]) Die *Orthosäureester* zerfallen nach Staudinger, H. c. A. 5, 647, 650 (1922) nicht in demselben Sinne; vielmehr entstehen beim Überleiten ihrer Dämpfe über vernickelten Bimsstein bei 250—300° *Äther* und gewöhnliche *Säureester*:

$$CH_3.C(OC_2H_5)_3 \longrightarrow CH_3.COOC_2H_5 + O(C_2H_5)_2.$$

Die mangelnde Fähigkeit der Säureester unter Abspaltung von Acetaldehyd zu zerfallen, gibt eine Erklärung dafür, daß es nicht gelingt, Säureester mit Aluminium-äthylat und Alkohol zu reduzieren.

Digitized by Google

Weise umsetzt; hierbei wird der ursprüngliche Aldehyd zurückgebildet:

$$CH_3.CHO + \frac{Al}{3}O.CH_2.R \rightleftarrows CH_3.CH\begin{matrix}O\frac{Al}{3}\\ O.CH_2.R\end{matrix}$$

$$\longrightarrow CH_3.CH_2.O\frac{Al}{3} + OCH.R.$$

Es muß also zur Vollendung der Reduktion der *entstehende Acetaldehyd aus dem Gleichgewicht entfernt werden.* Dies kann *durch Durchleiten eines indifferenten Gasstromes* (Wasserstoff oder Stickstoff), welcher den leicht flüchtigen Aldehyd mit fortführt, oder durch ständiges Abdestillieren des Aldehyds erfolgen. Eine derartige mechanische Entfernung des Acetaldehyds ist jedoch im allgemeinen überflüssig, da derselbe *selbsttätig aus dem Gleichgewicht ausscheidet*, indem er durch das Aluminiumäthylat in *Essigester* verwandelt wird. Einer solchen Esterkondensation (s. o.) unterliegt meist auch der zu reduzierende Aldehyd, jedoch bei den in Betracht kommenden Aldehyden in so geringem Umfange, daß diese Nebenreaktion für das Gesamtergebnis keine Rolle spielt. Es ist dies lediglich eine Folge der bereits S. 222 hervorgehobenen großen Geschwindigkeit mit der der Acetaldehyd im Vergleich zu den übrigen Aldehyden der Esterkondensation unterliegt.

Die *erforderliche Menge an Aluminium-äthylat*, für das wir eine sehr bequeme Darstellungsmethode ausgearbeitet haben, wechselt mit der Natur des Aldehyds. Im allgemeinen verwenden wir 30 g Äthylat auf 100 g Aldehyd.

Die Reduktionen verlaufen in den meisten Fällen bereits *bei Zimmertemperatur* im Verlauf weniger Tage, bis zum völligen Verschwinden des Aldehyds. Das Verfahren ist für gesättigte und ungesättigte Aldehyde gleich gut verwendbar, ebenso für solche Aldehyde, die außer der Aldehydgruppe noch andere Substituenten, wie Halogen- oder Nitrogruppen tragen. Die Äthylen-Doppelbindung bleibt in allen Fällen *auch bei den α,β-ungesättigten Aldehyden* völlig unangegriffen. Gerade zur Darstellung der sonst schwer zugänglichen *α,β-ungesättigten Alkohole* und der *halogenierten aliphatischen Alkohole* besitzt die beschriebene Reduktionsmethode ihre wichtigste präparative Bedeutung. Die Ausbeuten an Alkoholen betragen meist 80—90 Proc. und

Digitized by Google

darüber. Schwieriger verläuft die Reduktion der *Aminoaldehyde* z. B. des p-Dimethylamino-benzaldehyds und der *Oxyaldehyde* z. B. des Aldols. In letzterem Falle aus dem Grunde, weil überraschenderweise die Gegenwart des Oxyaldehyds die Essigesterbildung des entstehenden Acetaldehyds nahezu verhindert. Die Reduktion der *Phenolaldehyde* ist uns bisher nicht gelungen, weil das saure Phenolhydroxyl das Aluminiumäthylat zersetzt.

An *Nebenreaktionen* haben wir, außer den bereits erwähnten Esterkondensationen in einzelnen Fällen eine *Ätherifizierung* des entstehenden Alkohols (z. B. beim p-Dimethylamino-benzylalkohol) und bisweilen eine geringe *Aldolbildung* beobachtet. So erhielten wir bei der Reduktion des Chlorals neben Trichloräthylalkohol etwa 3 Proc. *Trichloraldol* $CCl_3.CH(OH).CH_2.CHO$.

Eine geringe Abweichung von dem oben geschilderten Reaktionsverlauf zeigte sich bei der *Reduktion der halogenierten aliphatischen Aldehyde*, deren Alkoholate ausgesprochen sauren Charakter besitzen. In diesem Falle geht der Acetaldehyd, infolge der sauren Reaktion des Mediums nur zum kleinsten Teil in Essigester, zur Hauptsache aber in *Acetal* und *Paraldehyd* über. Beide Vorgänge sind, im Gegensatz zur Essigesterbildung, reversibel, so daß der Acetaldehyd nicht vollkommen aus dem Gleichgewicht ausscheidet; das bei der Acetalbildung entstehende Wasser zersetzt außerdem das Aluminiumäthylat. Hier hilft zur Vollendung der Reaktion nur eine mechanische Entfernung des Acetaldehyds durch Abdestillieren oder Durchleiten eines indifferenten Gasstromes.

An Stelle des Äthylalkohols können mit ähnlichem Erfolge andere *primäre Alkohole*, wie *Amylalkohole* oder *Benzylalkohole* verwendet werden, ohne jedoch besondere Vorteile zu bieten. Das Verhalten *sekundärer* Alkohole wurde noch nicht untersucht.

Ungleich schwieriger wie die Aldehyde reduzieren sich im allgemeinen die *Ketone*, was mit der geringen Neigung der Ketone zur Alkoholatbildung zusammenhängt. Leicht erfolgt daher die Reduktion nur bei solchen Ketonen, bei denen die CO-Gruppe durch die Nachbarschaft von Halogenatomen oder sauerstoffhaltigen Gruppen eine größere Additionsfähigkeit erlangt hat, so beim *Trichloraceton*, *Trichloracetophenon*, den *α-Oxy-*

Digitized by Google

ketonen, *α-Diketonen*, *α-Ketonsäureestern*. Auch bei diesen ist meist längeres Kochen der alkoholischen Lösungen erforderlich. Wo das Erwärmen in *alkoholischer* Lösung nicht ausreicht, erhitzt man das Keton unter Ausschluß von Alkohol mit der äquivalenten Menge Aluminiumäthylat in einem *indifferenten hochsiedenden Lösungsmittel*, wobei der entstehende Acetaldehyd durch Durchleiten von Wasserstoff oder Stickstoff entfernt wird. Eine größere präparative Bedeutung kommt diesen Ketonreduktionen bisher nicht zu, vielleicht, daß sie sie bei weiterer Durcharbeitung zur Reduktion der halogenierten und α,β-ungesättigten Ketone noch gewinnen. So ist es bereits gelungen, das *Benzyliden-acetophenon* in leidlicher Ausbeute zum entsprechenden Alkohol dem *Phenyl-styryl-carbinol* $C_6H_5.CH(OH).CH{:}CH.C_6H_5$ zu reduzieren.[1])

Wir haben ferner untersucht, inwieweit die Aluminiumalkoholate durch die *Alkoholate anderer, dem Aluminium nahestehender Metalle* ersetzt werden können. *Magnesiumäthylat*, für das wir eine einfache Darstellungsmethode aufgefunden haben, besitzt nur eine geringe, *Calciumäthylat* fast gar keine reduzierende Wirkung. Beide besitzen wahrscheinlich einen zu stark basischen Charakter. Um diesen abzuschwächen, verwandten wir die *Halogenalkoholate* dieser Metalle von der allgemeinen Formel $Me\begin{matrix}Hlg\\OC_2H_5\end{matrix}$, die vor den Alkoholaten auch den Vorteil leichter Alkohollöslichkeit besitzen. Mit dem *Calcium-chloralkoholat*, dessen alkoholische Lösungen auch nach Zusatz der Aldehyde noch gegen Thymolphthalein basisch reagieren, hatten wir keinen Erfolg. Bei einem mit Benzaldehyd ausgeführten Versuch beobachteten wir, außer einer *geringfügigen Reduktion* (etwa 3 Proc.) ausschließlich eine im übrigen recht langsam verlaufende *Esterkondensation*. Dagegen erwiesen sich die *Magnesium-halogenalkoholate*, die in ihrer Basizität den Aluminiumalkoholaten sehr ähnlich sind, als vorzügliche Katalysatoren. Mit Hilfe dieser leicht darstellbaren Verbindungen haben wir ähnlich gute Ergebnisse erzielt, wie mit den Aluminiumalkoho-

[1]) Nach Versuchen von Herrn W. Lenz. Das Carbinol bildet im Gegensatz zu den Kohlerschen Angaben (C. 1904, II, 447) glänzende Nadeln aus Ligroin vom Schmelzp. 57—58°. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe.

Digitized by Google

laten, ja die erforderliche Katalysatormenge ist sogar erheblich geringer. Allerdings verlaufen die Reduktionen *nur in der Siedehitze.* Auffallenderweise bewirken die Magnesium-halogenalkoholate im Gegensatz zu dem Calciumchloralkoholat, *keine Esterkondensation*; sie vermögen daher den entstehenden Acetaldehyd auch nicht in Essigester zu verwandeln, derselbe muß also auf mechanischem Wege, durch Abdestillieren oder Durchleiten eines Gasstromes entfernt werden. Die bei der Verwendung der Aluminiumalkoholate ganz minimale *Aldolbildung*, tritt bei den Magnesium-halogenalkoholaten etwas stärker, bisweilen sogar störend hervor, zumal wenn der entstehende Acetaldehyd nicht rasch genug aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. So erhielten wir bei der Reduktion des *Benzaldehyds* mit Magnesium-chloralkoholat neben Benzylalkohol etwa 20 Proc. *Zimtalkohol*, eine Reaktion, die rein äußerlich betrachtet, in einer Kondensation des Benzaldehyds mit Äthylalkohol besteht:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CH_2OH \longrightarrow C_6H_5.CH{=}CH.CH_2OH + H_2O,$$

in Wirklichkeit natürlich über primär gebildeten Zimtaldehyd verläuft.

In dem vor kurzem veröffentlichten D. R.-P. 384351 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik wird ein dem vorstehend beschriebenen ähnliches Verfahren zur Darstellung von Alkoholen aus Aldehyden mitgeteilt, darin bestehend, daß man *alkoholische Lösungen der Aldehyde mit durch Jod aktiviertem Magnesium erhitzt.* Auch hier geht der Äthylalkohol in Acetaldehyd über. Auf Grund unserer Beobachtungen lag es nahe, auch in diesem Falle im Magnesiumäthylat bzw. Magnesium-jodäthylat den eigentlichen Katalysator zu suchen. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein. In der alkoholischen Lösung ist, wie schon in der Patentbeschreibung hervorgehoben wird, und wie wir durch eigene Versuche bestätigen können, *weder Magnesiumäthylat, noch* das leicht lösliche *Magnesiumjodäthylat* nachzuweisen. Auch die mangelhaften Ergebnisse, die wir mit fertigem Magnesiumäthylat erzielten, sprechen gegen diese Annahme. Es hat daher den Anschein, als ob bei dem Verfahren der B. A. S. F. noch ein andersartiger, bisher unbekannter Katalysator wirksam ist, wenn man nicht dem *metallischen Magnesium* selbst die Rolle einer Kontaktsubstanz zuschreiben will. Hierfür scheint der Umstand zu sprechen, daß sehr große Mengen Magnesium (2 bis 4 Atome für 1 Mol. Aldehyd) erforderlich sind, während wir bei unseren Reduktionen höchstens $^1/_{10}$ Atom Magnesium in Form von Magnesium-chloralkoholat verwenden.

Die vorstehend beschriebenen Reduktionsverfahren scheinen uns nicht nur eine rein präparative Bedeutung zu besitzen, sondern dürften auch im Hinblick auf *biologische Oxydations- und*

Digitized by Google

Reduktionsvorgänge von Interesse sein. Es wäre auffallend, wenn sich der lebende Organismus eine solche bei gewöhnlicher Temperatur, in völlig neutralem Medium so leicht und glatt verlaufende Reaktion nicht in irgendeiner Form zunutze gemacht hätte, zumal die große biologische Bedeutung der Aldehyde für Aufbau- und Abbaureaktionen in den letzten Jahren immer deutlicher hervortritt. In ihrem Mechanismus gleicht die von uns aufgefundene Reaktion völlig der biologisch wichtigen Dismutation der Aldehyde (s. weiter unten), so daß uns schon aus diesem Grunde das Vorkommen analoger Prozesse im Organismus wahrscheinlich erscheint.

Von diesem Gesichtspunkt aus ist die überraschende Parallele zwischen unseren Reduktionen und den von Neuberg und seinen Mitarbeitern eingehend untersuchten sog. *phytochemischen Reduktionen* besonders beachtenswert. Sämtliche auf phytochemischem Wege reduzierbaren Aldehyde und Ketone lassen sich auch nach unseren Verfahren reduzieren. Ganz besonders bemerkenswert scheint es uns, daß von den Ketonen, die auch auf phytochemischem Wege im allgemeinen nur schwierig und unvollständig reduzierbar sind, die *α-Oxyketone, α-Diketone, α-Ketonsäuren*[1]) und die *halogenierten Ketone*[2]), d. h. diejenigen, die eine zur *Hydratbildung neigende CO-Gruppe* enthalten, *nach beiden Verfahren am leichtesten reduziert werden.* Der mit den phytochemischen Reduktionen korrelativ verknüpfte Oxydationsvorgang ist vorläufig noch nicht hinreichend geklärt; vielleicht daß unsere Beobachtungen nach dieser Richtung hin einen Fingerzeig geben.

Zum Schluß noch einige Worte über das *Verhältnis unserer Reduktionen zu der Cannizzaroschen Reaktion.* Wir glauben, daß zwischen beiden Reaktionen eine weitgehende Parallele besteht. Ebenso, wie es sich bei den von uns ausgeführten Reduktionen[3]) der Aldehyde und Ketone durch Alkohole nicht

---

[1]) Neubauer u. Fromherz, H. 70, 326 (1911).

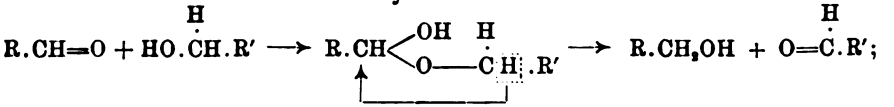
[2]) Neuberg u. Nord, B. 52, 2248 (1919); Färber u. Nord, Bio. Z. 112, 113 (1921); Santomauro, Bio. Z. 151, 48 (1924); Sen, Bio. Z. 151, 51 (1924); Rosenfeld, Bio. Z. 156, 54 (1925).

[3]) Der Verlauf der Reduktionen der Aldehyde und Ketone durch Alkohole im Sonnenlicht scheint ein anderer zu sein (Cohen u. Boeseken, a. a. O.).

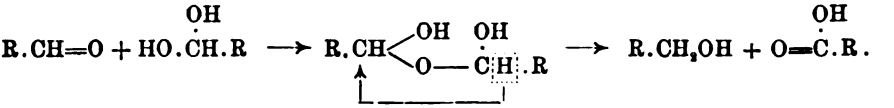
Digitized by Google

um einen gekoppelten Dehydrierungs- und *Hydrierungsvorgang* im Sinne der Wielandschen Theorie, sondern um eine Vereinigung der Komponenten unter Bildung von Aldehyd- oder Keton-alkoholaten und Spaltung derselben in anderer Richtung handelt, halten wir eine ähnliche Reaktionsfolge auch bei der Cannizzaroschen Reaktion für wahrscheinlich. Die Rolle der Alkohole wird hier durch die *Aldehydhydrate* übernommen. Das primär entstehende Anlagerungsprodukt zerfällt in zweiter Phase in 1 Mol. Alkohol und 1 Mol. Säure. Die Analogie beider Reaktionen tritt bei folgender Gegenüberstellung deutlich hervor:

Aldehydreduktionen:



Cannizzarosche Reaktion:



Durch Salzbildung, d. h. durch Verwendung geeigneter alkalischer Katalysatoren, wird die Bildung und der Zerfall der Additionsprodukte in beiden Fällen erleichtert.

Daß die *Aldehydhydrate* in der Tat die Fähigkeit besitzen, sich mit Aldehyden zu Verbindungen zu vereinigen, die den Aldehydalkoholaten entsprechen[1]), davon kann man sich durch folgenden Versuch leicht überzeugen. Löst man *Chloralhydrat in Acetaldehyd*, so tritt zunächst eine beträchtliche Abkühlung ein; nach einiger Zeit (etwa $^1/_4$ Stunde) beginnt die Temperatur erst langsam, dann immer schneller zu steigen und erreicht bei Verwendung von 5 g Chloralhydrat und 5 ccm Acetaldehyd eine Höhe von etwa 42°. Das entstehende Anlagerungsprodukt, das ebensowenig wie die Aldehydalkoholate zu isolieren ist, da es beim Erwärmen wieder in die Komponenten zerfällt, besitzt stark sauren Charakter, so stark, daß ein Teil des Acetaldehyds

[1]) Ähnliche Additionsverbindungen treten jedenfalls auch als Zwischenprodukte bei der *Bildung der dihalogenierten Äther aus Aldehyden und Chlorwasserstoff* auf; z. B. $CH_3.CHCl(OH) \longrightarrow CH_3.CHCl.O.C(OH)H.CH_3 \longrightarrow CH_3.CHCl.O.CClH.CH_3$.

Digitized by Google

bei der Reaktion in Paraldehyd verwandelt wird. Diese Erhöhung der Acidität bei der Entstehung des Anlagerungsproduktes, die vollkommen den Erscheinungen bei der Bildung der Aldehydalkoholate entspricht, läßt sich mit Hilfe geeigneter Farbindikatoren sehr hübsch verfolgen. Eine Auflösung von 2 g Chloralhydrat in 6 ccm Acetaldehyd reagiert sofort nach der Auflösung gegen Thymolblau alkalisch, die Lösung ist rein gelb gefärbt. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Lösung sich zu verfärben, um nach Eintritt der Addition saure Reaktion anzunehmen, d. h. in rot überzugehen.

Wir hoffen, daß uns die weitere Verfolgung dieser Beobachtung die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Cannizzaroschen Reaktion bringen wird.

Beschreibung der Versuche.

Wir beschränken uns im folgenden auf die Wiedergabe *einiger typischer Reduktionsversuche*, die die verschiedenen Ausführungsformen unseres Verfahrens erkennen lassen. Eine genauere Beschreibung der einzelnen Reduktionen müssen wir auf eine spätere Mitteilung verschieben, wenn die Versuche, die mit verschiedenen Mitarbeitern in Angriff genommen sind, zum Abschluß gelangt sind.

A. Reduktionen mit Aluminiumäthylat.

1. Darstellung des Aluminiumäthylats.[1])

Die wesentliche Abänderung des von uns ausgearbeiteten Verfahrens zur Darstellung des Aluminiumäthylats besteht darin, daß man den Alkohol (mit etwas Katalysator versetzt) *zu dem* in einem indifferenten Lösungsmittel suspendierten Aluminium hinzufließen läßt, mit der Maßgabe, *daß das Aluminium stets im Überschuß vorhanden ist.* Unter diesen Umständen entsteht nicht, wie nach den bisherigen Verfahren, das unschmelzbare, in allen Lösungsmitteln nahezu unlösliche *krystallalkoholhaltige* Aluminiumäthylat, das erst durch eine zeitraubende, überaus lästige Operation vom Krystallalkohol befreit werden muß, sondern sofort das leicht lösliche, leicht schmelzbare, krystallalkoholfreie

[1]) Das Verfahren ist zum Patent angemeldet.

Digitized by Google

Athylat. Die Reaktion verläuft von Anfang bis zu Ende ruhig, so daß man die Ansätze beliebig groß wählen kann, ohne eine allzu stürmische Reaktion, wie es bei den bisherigen Verfahren der Fall war, befürchten zu müssen.

100 g Aluminiumgrieß (von der Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen bei Bremen) werden in einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben mit 650 ccm Xylol übergossen und das Xylol zum Sieden erhitzt. In die lebhaft siedende Mischung läßt man tropfenweise 440 ccm absoluten Alkohol, in dem je 0,5 g Quecksilberchlorid und Jod aufgelöst sind, hinzufließen. Die Reaktion setzt sofort lebhaft ein, so daß man die Heizquelle nach kurzer Zeit entfernen kann. Man läßt den Alkohol in dem Maße zufließen, wie er verbraucht wird; sollte vorübergehend bei zu rascher Alkoholzugabe, eine krystallinische Abscheidung des krystallalkoholhaltigen Aluminiumäthylats eintreten, so ist der Alkoholzufluß für einige Zeit zu unterbrechen. Nach Zugabe von 320 ccm Alkohol (Dauer 40 Minuten) wird die Heizung wieder in Gang gesetzt, da die Reaktion jetzt träger wird, und nun werden die restlichen 120 ccm Alkohol hinzugetropft. Dauer der ganzen Operation $1^1/_2 - 1^3/_4$ Stdn. Man kocht noch $^1/_4$ Stunde weiter, bis die Wasserstoffentwicklung vollkommen aufgehört hat, filtriert heiß durch ein geheiztes Faltenfilter und destilliert von dem klaren Filtrat das Xylol, zuletzt im Vakuum, vollständig ab. Es bleiben 400 g reines, völlig farbloses, geschmolzenes Aluminiumäthylat zurück.

2. *Reduktionen mit Aluminiumäthylat in der Kälte.*

Reduktion von Furfurol zu Furfuralkohol.

(Mitbearbeitet von A. Migge.)

150 g frisch destilliertes Furfurol (Siedep. 162°) werden in 350 ccm absoluten Alkohols gelöst, und mit 45 g geschmolzenem Aluminiumäthylat versetzt. Die Mischung trübt sich unter Abscheidung eines geringen Niederschlages, der sich im Laufe der Zeit noch vermehrt. Das Reaktionsgemisch bleibt bei etwa 25° stehen. Schon nach einigen Stunden tritt der Geruch nach Essigester auf. Mit Hilfe der Anilinacetatreaktion verfolgt man die Abnahme des Furfurols. Nach 5 Tagen ist kein Furfurol mehr nachzuweisen. Nun wird der Alkohol abdestilliert (Bad-

Digitized by Google

temp. bis 120°), mit dem der entstandene Essigester und etwas Acetaldehyd übergehen. Die quantitative Bestimmung ergab 86,4 Proc. *Essigester* und 2,9 Proc. *Acetaldehyd*, berechnet auf die theoretisch mögliche Menge. Aus dem Destillationsrückstand wird der Furfuralkohol mit Wasserdampf abdestilliert. Das Destillat wird mit Kaliumcarbonat gesättigt, ausgeäthert und der Äther über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Erhalten 138 g *Furfuralkohol* vom Hauptsiedep. 172 bis 173°. Der Alkohol enthält 2,7 Proc. Ester, wahrscheinlich *Brenzschleimsäure-äthylester*, der nötigenfalls durch Verseifung entfernt werden kann. Die Ausbeute an Furfuralkohol, nach Abzug des Esters, berechnet sich zu 88 Proc. der Theorie. Der nach dem Abdestillieren des Furfuralkohols bleibende Rückstand (3,5 g) besteht aus *Brenzschleimsäure-furylester*, Siedep.$_{14}$ 150—155°, Verseifungsäquivalent: gef. 183,6, ber. 192.

In analoger Weise haben wir eine Reihe anderer Aldehyde reduziert, nur haben wir meist auf eine Dampfdestillation verzichtet, vielmehr den nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleibenden Rückstand nach dem Zersetzen mit Natronlauge oder verd. Schwefelsäure direkt ausgeäthert. Die Ausbeuten betrugen, nach Abzug des eventuell nebenher entstehenden Esters, beim *Benzylalkohol* 82,1 Proc., beim *Anisalkohol* 84,6 Proc., beim p-*Chlorbenzylalkohol* 92,4 Proc. beim p-*Nitrobenzylalkohol*, 92 Proc., beim *Zimtalkohol* 85,5Proc.

3. *Reduktionen mit Aluminiumäthylat in der Hitze.*

Reduktion von Butylchloral zu β,β,γ-Trichlorbutylalkohol.

(Mitbearbeitet von *von Bock.*)

150 g Butylchloral werden in 400 ccm absolutem Alkohol gelöst, 45 g geschmolzenes Aluminiumäthylat hinzugefügt und die Mischung unter Durchleiten von Wasserstoff oder Stickstoff unter Rückfluß zum Sieden erhitzt (Badtemp. 135°). Um das Abdestillieren des entstehenden Acetaldehyds zu erleichtern, verwandten wir als Rückflußkühler einen etwa 60 cm langen, und 6 cm weiten, mit siedendem Methylalkohol geheizten

Digitized by Google

Fraktionsaufsatz,[1]) den wir zur Erhöhung seiner Wirksamkeit in dem äußeren Raum mit Glasperlen von verschiedener, nach oben hin abnehmender Größe anfüllen. Bei Versuchen in größerem Maßstab muß der Aufsatz entsprechend höher gewählt werden. Man erreicht auf diese Weise leicht, daß mit dem Acetaldehyd nur wenig Alkohol und nur Spuren Butylchloral mit überdestillieren. Der entweichende Acetaldehyd wird in Alkohol und einem dahintergeschalteten, mit Natriumsulfitlösung gefüllten Péligot-rohr aufgefangen und seine Menge von Zeit zu Zeit bestimmt.[2]) Man gewinnt so einen guten Überblick über das Fortschreiten und den Endpunkt der Reaktion. Bei dem vorliegenden Versuch wurden insgesamt 58,4 Proc. *Acetaldehyd* erhalten. Daneben entsteht etwas *Essigester* (etwa 3 Proc.) und reichlich *Acetal*, dessen Menge in Ermangelung einer geeigneten Methode nicht bestimmt wurde.

Nach Beendigung der Reduktion, d. h. wenn kein Acetaldehyd mehr entweicht, was bei dem vorliegenden Versuch nach 14stündigem Kochen der Fall ist, wird der Alkohol abdestilliert (Badtemp. bis 120°), der Rückstand mit 150 ccm 2/n-Schwefelsäure angesäuert und mit Dampf destilliert. Der übergehende *β,β,γ-Trichloräthylalkohol* erstarrt sofort im Kühlrohr. Er wird abgesogen und getrocknet und ist dann sofort rein; Schmp. 62°. Ausbeute 138 g = 92 Proc. der Theorie.

In analoger Weise reduzierten wir *Chloral* zum *Trichloräthylalkohol* (Ausbeute 85 Proc.), *Bromal* zum *Tribromäthylalkohol* (Ausbeute 69 Proc.), *Trichloracetophenon* zum *Trichlormethyl-phenylcarbinol* (Ausbeute 68,5 Proc.) und das *1,1,1-Trichloraceton* zum *1,1,1-Trichlor-isopropyl-alkohol* (Ausbeute 67 Proc.).

4. Reduktionen mit Aluminiumäthylat in der Hitze in indifferenten Lösungsmitteln, bei Abwesenheit von Alkohol.

Reduktion von Benzoin zu Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin.

(Mitbearbeitet von *W. Lenz.*)

30 g Benzoin werden in 80 ccm Toluol gelöst, eine Auflösung von 30 g geschmolzenem Aluminiumäthylat in 50 ccm

[1]) Vgl. Hahn, B. 43, 420 (1910).
[2]) Skrabal, Ph. Ch. 111, 98 (1924).

Digitized by Google

Toluol hinzugefügt, und das Gemisch unter Durchleiten von Wasserstoff oder Stickstoff unter Rückfluß gekocht. Nach 8-stündigem Kochen waren 69,2 Proc. der theoretischen Menge Acetaldehyd entwichen und die Reduktion beendigt. Das Toluol wird abdestilliert, der Rückstand in Essigester gelöst und zur Zerstörung der recht beständigen, komplexen Aluminiumverbindung längere Zeit mit 20-proc. Schwefelsäure geschüttelt. Die Essigesterlösung wird nach dem Waschen mit Sodalösung und Trocknen über Kaliumcarbonat abdestilliert und der Rückstand aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert (25 g).

Das Reaktionsprodukt enthält noch etwa 0,5 Proc. *Benzoin* (quantitative Bestimmung mit Fehlingscher Lösung); der Rest besteht aus einem Gemisch von *Hydrobenzoin* und *Isohydrobenzoin*, die am einfachsten über die *Dibenzoate* getrennt werden. Zu diesem Zweck behandelt man das Reaktionsprodukt in Pyridinlösung mit $2^1/_2$ Mol. Benzoylchlorid und krystallisiert das quantitativ entstehende Dibenzoat aus der 10fachen Menge 96-proc. Alkohols um. Das Dibenzoat des Isohydrobenzoins ist leicht löslich, dasjenige des Hydrobenzoins nahezu unlöslich.

Wir beobachten folgende Schmp.: für das *Hydrobenzoin-dibenzoat* Schmp. 247°, für das daraus durch Verseifung entstehende *Hydrobenzoin* 138,5°, für das *Isohydrobenzoin-dibenzoat* Schmp. 132—133°, für das *Isohydrobenzoin* 119,5—120,5°. Diese Beobachtungen stimmen mit den Literaturangaben überein, abgesehen von dem Schmp. des Isohydrobenzoin-dibenzoats, der von Forst und Zincke[1]) zu 156° angegeben wird. Wir nehmen an, daß es sich um zwei dimorphe Formen handelt, zumal Forst und Zincke bereits dahingehende Beobachtungen gemacht haben. Jedenfalls überzeugten wir uns durch Analyse und Verseifungszahl, daß wir reines Isohydro-benzoin-dibenzoat in Händen hatten.

Das *Verhältnis von Hydrobenzoin zu Isohydrobenzoin* fanden wir wie 45:55. Dieses Verhältnis verschiebt sich mit steigender Temperatur zugunsten des Isohydrobenzoins. Bei einem bei Zimmertemperatur in alkoholischer Lösung ausgeführten Versuch (Dauer $2^1/_2$ Monate) fanden wir das Verhältnis: 60,5 Proc. Hydrobenzoin zu 39,5 Proc. Isohydrobenzoin, in siedendem Dekalin (Siedep. 189°) dagegen 12,5 Proc. Hydrobenzoin zu 87,5 Proc. Isohydrobenzoin.

Nach dem gleichen Verfahren lassen sich *Benzil* und *Benzophenon* leicht, *Acetophenon* schwieriger reduzieren.

---

[1]) Forst und Zincke, A. 182, 286 (1876).

Digitized by Google

B. Reduktion mit Magnesiumchloräthylat.

1. Darstellung von Magnesiumäthylat und Magnesium-chloräthylat.

Die Darstellung des Magnesiumäthylats bereitete bisher Schwierigkeiten, da die Einwirkung des Alkohols auf das Magnesium auch bei Gegenwart von Katalysatoren meist nach ganz kurzer Zeit aufhört. Das Magnesiumäthylat wurde daher bisher, entweder aus Magnesiumamalgam[1]) oder durch Überleiten von Alkoholdämpfen über Magnesium bei 250—280°[2]) dargestellt. Wie wir fanden, genügt ein Zusatz von 10—20 Proc. Benzol oder Xylol zum Alkohol, um beim Siedepunkt desselben eine völlig gleichmäßige Umsetzung bis zum völligen Verschwinden des Magnesiums zu bewirken.

10 g Magnesiumspäne werden mit 100 ccm absolutem Alkohol, 20 ccm Xylol und einer kleinen Menge $HgCl_2$ und Jod am Rückflußkühler gelinde erwärmt. Es setzt eine völlig gleichmäßige, kräftige Wasserstoffentwicklung ein, jedes Magnesiumspänchen umhüllt sich mit dem voluminösen, deutlich krystallinischen *Magnesiumäthylat*, so daß die Masse, die bald die ganze Flüssigkeit erfüllt, das Aussehen von gekochtem Reis annimmt. Nachdem alles Magnesium verschwunden ist (nach etwa 5 Stunden), kann man entweder Alkohol und Xylol abdestillieren, oder das Magnesiumäthylat unter Feuchtigkeitsabschluß absaugen. Es enthält *Krystallalkohol*, der aber leicht schon beim Absaugen oder Abdestillieren des Alkohols entweicht. Dabei verliert das Magnesiumäthylat seine krystallinische Struktur und zerfällt zu einem farblosen, amorphen, in Alkohol nahezu unlöslichen Pulver.

0,2315 g Subst.: 0,3542 g CO_2 und 0,1819 g H_2O. — 0,755 g Subst. verbrauchten 13,0 ccm $^n/_1$-HCl.

$C_4H_{10}O_2Mg$	Ber. C 41,96	H 8,82	Äquiv. 57,2
	Gef. „ 41,74	„ 8,79	„ 58.

Das für die folgenden Versuche erforderliche *Magnesium-chloräthylat* kann leicht durch Einwirkung der berechneten Menge alkoholischer Salzsäure oder alkoholischer Magnesiumchloridlösung auf Magnesiumäthylat oder einfacher direkt auf

[1]) Meunier, C. r. **134**, 472 (1902).
[2]) Terentieff, Bl. [4] **35**, 1145 (1924).

Digitized by Google

metallisches Magnesium gewonnen werden. Es bildet farblose, durchsichtige Krystalle, die in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Beim Umkrystallisieren tritt ein teilweiser Zerfall in Magnesiumäthylat und Magnesiumchlorid ein, so daß die erhaltenen Produkte keine konstante Zusammensetzung zeigen. Die alkoholische Lösung des Magnesium-chloralkoholats reagiert gegen Phenolphthalein alkalisch.

2. *Reduktion von Zimtaldehyd zu Zimtalkohol mit Magnesium-chloräthylat.*

2 g Magnesiumgrieß werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit 75 ccm absolutem Alkohol, enthaltend 3 g Chlorwasserstoff, übergossen. Nachdem die lebhafte Gasentwicklung vorüber ist, erwärmt man noch 2 Stunden auf dem Wasserbad, bis alles Magnesium verschwunden ist. Das Magnesium-chloralkoholat scheidet sich z. T. als krystallinische Masse ab. Man gibt weitere 175 ccm Alkohol und 100 ccm Zimtaldehyd hinzu und erhitzt die nunmehr klare Lösung unter Durchleiten von Wasserstoff oder Stickstoff in der bei der Reduktion des Butylchlorals angegebenen Weise unter Rückfluß zum Sieden. Die Mischung trübt sich bald unter Abscheidung eines amorphen Niederschlages und nimmt eine braungelbe Farbe an. Nach 9 stündigem Kochen ist kein Zimtaldehyd mehr durch den Geruch und Geschmack nachzuweisen. Die Menge des gebildeten Acetaldehyds betrug 51 Proc. der theoretischen Menge; daneben war reichlich Acetal, aber kein Essigester entstanden. Man destilliert den Alkohol ab, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, nimmt mit Äther auf, trocknet über Kaliumcarbonat und fraktioniert nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum. Erhalten 75,5 g *Zimtalkohol* vom Siedep.$_7$ 126—130°, Erstarrungspunkt 27°. Der Vorlauf, 6,6 g (Erstarrungsp. 14°) und Nachlauf 3,2 g (Erstarrungsp. 21°) bestehen ebenfalls aus fast reinem Zimtalkohol, so daß die Gesamtausbeute etwa 80 Proc. d. Th. beträgt.

In ähnlicher Weise reduzierten wir Benzaldehyd zu *Benzylalkohol* (Ausbeute 76 Proc.), Anisaldehyd zu Anisalkohol (Ausbeute 75 Proc.), p-Nitrobenzaldehyd zu *p-Nitrobenzylalkohol* (Ausbeute 70 Proc.), Crotonaldehyd zu *Crotonalkohol* (Ausbeute 60 Proc.)

Digitized by Google

und Citronellal zu *Citronellol* (Ausbeute 70—80 Proc.).[1]) Die Reduktionsfähigkeit der Ketone wurde bisher noch nicht geprüft.

Die halogenierten aliphatischen Aldehyde lassen sich nach diesem Verfahren nicht reduzieren, da sie durch das Magnesiumchloralkoholat katalytisch gespalten werden. So zerfällt das Chloral zum kleinen Teil in Kohlenoxyd und Chloroform, zur Hauptsache dagegen in Ameisen-säureester und Chloroform.[2])

Synthese eines Tetrapyrryl-äthylens und einiger Derivate des 2,3-Dimethyl-pyrrols;

von *Hans Fischer* und *Hans Beller.*

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule München.]

(Eingelaufen am 25. Juni 1925.)

Tetra-pyrryl-äthane sind bisher zwei erhalten worden, das Tetra-(2,4-dimethyl-3-acetyl-pyrryl)-äthan[3]) und das Tetra-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl)-äthan.[4]) Diese sollten in ihren Eigenschaften dem Ätioporphyrin gleichen, bzw. bei der Oxydation zum Äthylen müßte sich das Porphyrinspektrum zeigen, wenn die Konstitution dieses wichtigen, von Willstätter erhaltenen Chlorophyll- und Blutfarbstoff-Abbauproduktes einfach ausgedrückt würde durch eine Verknüpfung der vier Pyrrolkerne durch eine Brücke C=C, wie es Willstätter getan hat. Nun zerfallen im Gegensatz zum Ätioporphyrin, das unter gleichen Bedingungen stabil ist, die beiden oben erwähnten Äthane sehr leicht unter Bildung von Dipyrrylmethenen, aber es ist immerhin die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß durch Variation

[1]) Nach Versuchen von Herrn B. Kirschnick.

[2]) Vergl. die analoge Spaltung des Chlorals durch Natriumäthylat, Kekulé, A. **119**, 188 (1861).

[3]) H. Fischer u. Eismayer, B. **47**, 2027, 3274 (1914).

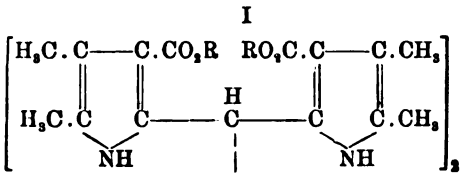
[4]) H. Fischer u. Schubert, B. **56**, 2379 (1923).

Digitized by Google

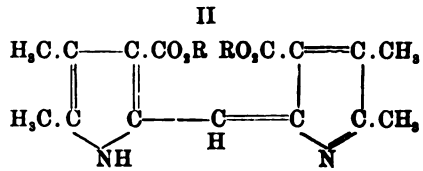
der Substituenten eine größere Stabilität im Molekül erreicht würde. Die Aussichten hierfür sind um so größer, als die bisher untersuchten zwei Pyrrole in ihrer Konstitution wenig Ähnlichkeit mit den Blutfarbstoffspaltprodukten haben und insbesondere die Stellung der Methylreste nicht die 2,3-Stellung ist wie dies bei den Hauptspaltprodukten des Blutfarbstoffs der Fall ist. Dies waren die Hauptgründe, die uns veranlaßt haben, das 2,3-Dimethylpyrrol, bzw. das 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxypyrrol mit in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen.

Ohne größere Schwierigkeiten konnte mit Hilfe von Glyoxal in saurem Medium das Tetra-(2,3-dimethyl-4-carbäthoxypyrryl)-äthan erhalten werden. Dies ist ein sehr schön krystallisierter Körper, dessen Konstitution (I) durch die Elementaranalyse, durch die Mol.-Gew.-Bestimmung und durch Abbau festgelegt wurde.

I



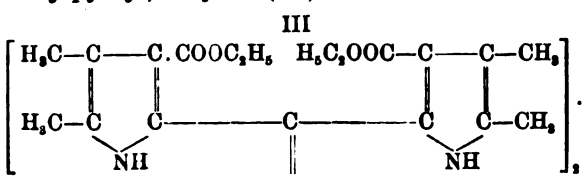
II



Der oxydative Abbau dieses Äthans mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung ergibt 2 Moleküle Bis-(2,3-dimethyl-4-carbäthoxypyrryl)-methen (II), das wir auch direkt durch Kondensation des freien 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrols mit Ameisensäure erhielten. Schmelz- und Mischschmelzpunkt waren identisch. Auf eine weitere Darstellung des Methens kommen wir gleich zurück.

Von dem eben erwähnten Äthan aus gelang es dann nach vielen Bemühungen, zum entsprechenden *Tetra-(2,3-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl)-äthylen* zu gelangen. Wir behandelten das Äthan mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung, wobei eine glatte Dehydrierung erfolgt. Es gelingt so, allerdings mit einiger Mühe, das schön krystallisierte Tetra-(2,3-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl)-äthylen (III) zu erhalten.

III



Digitized by Google

Wie zu erwarten, ist das Äthylen intensiv gelb gefärbt; in der Farbe erinnert es an den Gallenfarbstoff. Mit Salpetersäure in Chloroform behandelt, entsteht intensive Rotfärbung, indem offenbar dabei das oben erwähnte Methen entsteht. Soda-alkalisch wird Permanganat sofort entfärbt. Daß hier wirklich ein Körper der genannten Konstitution vorliegt, geht aus den Ergebnissen der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung, ferner aus der Möglichkeit der Rückführung des Äthylens in das Äthan hervor. Nach den Ergebnissen dieser Untersuchung, insbesondere aus dem Fehlen des Porphyrinspektrums beim Äthylen, ergibt sich klar, daß für das Ätioporphyrin die einfache Verknüpfung der vier Pyrrolkerne durch eine Brücke C=C nicht in Betracht kommt. Vielmehr nehmen wir an, daß außer der Brücke C=C noch zwei weitere Methingruppen die Pyrrolkerne miteinander verknüpfen. Weitere synthetische Arbeiten nach dieser Richtung hin sind im Gange.

Als Ausgangsmaterial für alle Versuche diente die 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl-5-carbonsäure. Diese gewannen wir nach der Vorschrift von Piloty[1]) aus Amidobutanon und Oxalessigester. In allen wesentlichen Punkten konnten wir die Beobachtungen Pilotys bestätigen. Zur Erhöhung der an sich mäßigen Ausbeute ist es zweckmäßig, das in beträchtlicher Menge als Nebenprodukt entstehende Tetra-methyl-pyrazin von vornherein in die Reaktionsmasse hineinzugeben. Die Ausbeute konnte nicht über 30 Proc. erhöht werden. Durch trocknes Erhitzen wurde dann das 2,3-Dimethyl-4 carbäthoxy-pyrrol erhalten, das nach Fischer und Zerweck[2]) mit Blausäure umgesetzt, den schön krystallisierten 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl-aldehyd ergab. Der Aldehyd wurde durch das schön krystallisierte Oxim, Semicarbazon und Rhodanin-Kondensationsprodukt charakterisiert. Durch Umsetzen des Aldehyds mit 1 Mol. 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol und Salzsäure erhielten wir das bereits oben erwähnte schön krystallisierte Bis-(2,3-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl)-methen als Chlorhydrat. Das freie Methen, erhalten durch Umsetzen mit NaOH in Chloroform und Umkrystalli-

[1]) B. **45**, 2586 (1912); A. **395**, 72 (1913).
[2]) B. **55**, 1942 (1922).

Digitized by Google

sieren aus Äther–Petroläther, krystallisiert schön und zeigt eine intensive Absorption im Violetten von λ 517 ab. Das Methen ist weiter ausgezeichnet durch ein prachtvoll krystallisiertes Kupfersalz, dessen Analyse beweist, daß hier wie bei den anderen Methenen vier Pyrrolkerne miteinander verknüpft sind. Durch Einwirken von Formaldehyd auf das 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxypyrrol in saurem Medium wurde das schön krystallisierte Bis-(2,3-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl)-methan erhalten, das durch Oxydation in das eben erwähnte Methen (II) überging. Die Kondensation des 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxypyrrols mit Glyoxylsäure versuchten wir, um zu carboxylierten Methanderivaten zu kommen, deren Synthese im Hinblick auf die Konstitution gewisser natürlicher Porphyrine von Interesse schien. Leider trat jedoch Kohlensäureabspaltung ein und es wurde das eben erwähnte Methan erhalten.

Neu wurde dann weiter dargestellt durch Einwirkung von Acetonitril auf das 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol ein 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-5-acetyl-pyrrol, das Piloty[1]) schon durch Umlagerung des 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-N-acetyl-pyrrols erhalten hat, jedoch ohne es zu isolieren, zur entsprechenden Carbonsäure verseifte. Durch Destillation der 2,3-Dimethyl-5-acetyl-pyrryl-4-carbonsäure wurde dann das 2,3-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol erhalten, das sich durch große Reaktionsträgheit der β-Stellung auszeichnet, genau wie das isomere 2,4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol. Deshalb wurde der Acetylrest durch den Carbäthoxyrest ersetzt. Zu diesem Zwecke gingen wir vom freien 2,3-Dimethyl-pyrrol aus, aus dem mit Hilfe von Grignard Reagens und Chlorkohlensäureester das 2,3-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol erhalten wurde. Der Körper schmilzt bei 114° und soll als Ausgangsmaterial dienen für die Gewinnung der Hämopyrrol-carbonsäure und des Hämopyrrols. Von der Kondensationsfähigkeit des zuvor genannten Pyrrols haben wir uns überzeugt durch Umsetzen mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung, wobei das Bis-(2,3-dimethyl-5-carbäthoxy-pyrryl)-4-methan schön krystallisiert erhalten wird. Über weitere Umsetzungen in dem eben genannten Sinne hoffen wir in Bälde berichten zu können.

---

[1]) A. 407, 15 (1915).

Digitized by Google

Diese Untersuchung wurde mit Hilfe von Mitteln, die uns die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung stellte, ausgeführt. Wir danken ihr an dieser Stelle ehrerbietigst. Ebenso sind wir der Direktion der Höchster Farbwerke, insbesondere Herrn Geheimrat Haeuser, für die Überlassung einer größeren Menge von Glyoxal sehr zu Dank verpflichtet.

Versuche.[1])

Darstellung des Tetra-(2,3-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl)-äthans.

1 g 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxypyrrol wird in 15 ccm Alkohol gelöst und hierzu setzt man 3 ccm 10-proc. alkoholischer Glyoxallösung zu. Die Luft im Reaktionsgefäß wird durch Stickstoff verdrängt. Nach Zusatz von 6—8 Tropfen konz. Salzsäure erhält man das Gemisch 2 Minuten lang unter Durchleiten von Stickstoff im Sieden. Hiernach wird in Eis gestellt, die Krystallisation nach 10 Minuten abgesaugt und mit kaltem Alkohol nachgewaschen, bis das Produkt auf dem Filter rein weiß erscheint. Durch das Arbeiten in Stickstoffatmosphäre wird die bei Luftzutritt eintretende Dunkelrotfärbung und Verschmierung vermieden und die Ausbeute beträchtlich gesteigert. Das Äthan wird aus Alkohol, Eisessig oder Pyridin-Wasser umkrystallisiert. Löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Pyridin, schwerer in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Ausbeute bis 80 Proc. der Theorie. Schmelzp. 238,5°.

Beim längeren Liegen am Licht färbt sich das Äthan rot, ebenso beim Lösen und Erwärmen in Eisessig.

4,758 mg Subst.: 0,350 ccm N (721 mm, 18°). — 0,0952 g Subst.: 0,2299 g CO_2, 0,0646 g H_2O.

$C_{38}H_{50}N_4O_8$	Ber. C 66,04	H 7,30	N 8,12
	Gef. „ 65,88	„ 7,59	„ 8,18.

Mol.-Gew. nach Rast.

5,7 mg Subst. gaben in 35 mg Campher eine Depression von 10°.

Mol. Gew. Ber. 690 Gef. 651.

---

[1]) Einzelheiten sind der Dissertation des Herrn Dr. Hans Beller zu entnehmen. München, Technische Hochschule, April 1925.

Digitized by Google

Oxydation des Äthans.

Das Äthan wird in abs. Alkohol gelöst, festes Eisenchlorid zugegeben und 15 Minuten am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Der ausfallende Bodenkörper wird in Chloroform gelöst, filtriert und die Lösung mit Petroläther versetzt. Nach 2tägigem Stehen hat sich ein dunkelrot gefärbter krystallisierter Niederschlag gebildet. Nach Umkrystallisation aus Chloroform–Petroläther Schmelzp. 145—146°, nach weiterer Reinigung und Umkrystallisation aus Alkohol steigt der Schmelzp. auf 161°. Mischschmelzpunkt mit dem synthetisch erhaltenen Methen-chlorhydrat 163°, keine Depression.

Tetra (2,3-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl)-äthylen.

0,25 g Äthan werden in 20 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, 0,3 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid zugegeben und unter Abschluß von Feuchtigkeit 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Schon nach wenigen Sekunden färbt sich die Lösung rot oder violettrot und scheidet ein schmutzigbraunes verschmiertes Produkt aus. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser und schüttelt so lange durch, bis die Rotfärbung verschwunden ist und sich der dunkel gefärbte Körper in gelbe Flocken umgewandelt hat. Der abgeschiedene Körper geht leicht in Chloroform. Man schüttelt einige Male mit Chloroform aus und läßt die vereinigten Auszüge verdunsten. Es hinterbleibt ein gelbbraun gefärbter Körper, der aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert wird. Er erscheint in reinen gelben feinen Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisieren den konstanten scharfen Schmelzp. 229° zeigen. Mischschmelzpunkt mit dem Äthan (vom Schmelzp. 238,5°) 216°.

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Pyridin und Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Die reingelbe Lösung in Chloroform schlägt mit 1 Tropfen konz. Salzsäure nach Rot um, ebenso in Eisessig. In Chloroform Absorption im Violetten von λ 462,9 ab, mit Salzsäure versetzt Band von λ 557,1—524,1. Mit konz. Salpetersäure in Chloroform schlägt die Farbe gleichfalls nach Rot um und zeigt den gleichen spektroskopischen Befund wie oben, wird dann blaustichig und schließlich farblos; es entwickeln sich Stickoxyde.

Digitized by Google

4,567 mg Subst.: 2,890 mg H_2O, 11,080 mg CO_2. — 5,362 mg Subst.: 0,401 ccm N (723 mm, 17°).

$C_{28}H_{46}N_4O_8$	Ber. C 66,25	H 7,02	N 8,13
	Gef. „ 66,19	„ 7,08	„ 8,37.

Mol.-Gew. nach Rast:

1. 5,3 mg Subst. in 44,1 mg Campher Depression 8°;
2. 3,9 „ „ „ 33,7 „ „ „ 7°.

Ber. 688 Gef. 1. 601 2. 661.

Durch Behandeln der alkoholischen Lösung des Äthylens mit Natriumamalgam wurde einmal das Äthan erhalten, jedoch gelang die Trennung dieses vom Äthylen nicht vollkommen. Die Hydrierung wurde dann unter vielfacher Variation der Bedingungen versucht, jedoch immer ohne Erfolg.

2, 3-Dimethyl-4-carbäthoxy-5-formylpyrrol.

Man löst 3 g Ester in abs. Äther, fügt 2 ccm wasserfreie Blausäure hinzu und leitet unter Eiskühlung einen trocknen Strom von Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein. Es scheiden sich Krystalle des Imidchlorids ab, die nach kurzem Stehen abgesaugt werden. Mit abs. Äther wird kurz ausgewaschen, dann in kaltem Wasser gelöst, vom Ungelösten abfiltriert und nun die Lösung gelinde auf dem Wasserbad erwärmt. Der Aldehyd scheidet sich bald in Flocken ab, er wird nach dem völligen Erkalten abfiltriert. Das Produkt wird aus viel heißem Wasser umkrystallisiert und fällt in feinen, fast weißen Nadeln aus. Schmelzp. 129°. Läßt man die wäßrige Lösung des Imidchlorids längere Zeit mit kaltem Wasser stehen, erhält man ein bedeutend reineres Produkt. Ehrlichs Reaktion kalt negativ, beim Erwärmen positiv.

0,0936 g Subst.: 0,2104 g CO_2, 0,0581 g H_2O. — 0,1280 g Subst.: 8,4 ccm N (18°, 721 mm).

$C_{10}H_{13}NO_3$	Ber. C 61,51	H 6,72	N 7,18
	Gef. „ 61,33	„ 6,94	„ 7,30.

Durch Behandlung von 0,49 g Aldehyd in alkoholischer Lösung mit 0,35 g salzsaurem Hydroxylamin und Soda in der üblichen Weise erhält man das Oxim vom Schmelzp. 140°.

0,1508 g Subst.: 18,2 ccm N (16°, 720 mm).

$C_{10}H_{14}N_2O_3$ Ber. N 13,32 Gef. N 13,50.

Digitized by Google

In ähnlicher Weise wird das Semicarbazon erhalten. Schmelzp. 212°.

0,0986 g Subst.: 19,5 ccm N (17°, 724 mm).

$C_{11}H_{16}N_4O_3$ Ber. N 22,22 Gef. N 22,18.

Das Kondensationsprodukt mit Rhodanin schmilzt bei 242°.

0,0876 g Subst.: 7,2 ccm N (16°, 721 mm).

$C_{13}O_{14}N_3S_2O_3$ Ber. N 9,03 Gef. N 9,21.

2,3-Dimethyl-5-formyl-pyrrol-4-carbonsäure.

0,5 g Aldehyd werden in Alkohol gelöst und mit 10 ccm etwa 15-proc. NaOH versetzt. Man kocht 1 Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß, läßt erkalten, verdünnt mit Wasser, filtriert und versetzt unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit warmem Wasser gewaschen und aus viel Wasser umkrystallisiert. Von 250° an tritt zunehmende Dunkelfärbung ein, bei 259° zersetzt sich die Aldehydsäure. In Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Benzol und Chloroform unlöslich.

4,951 mg Subst.: 10,445 mg CO_2, 2,380 mg H_2O. — 5,133 mg Subst.: 0,391 ccm N (17°, 722 mm).

$C_8H_9NO_3$ Ber. C 57,50 H 5,43 N 8,38
Gef. „ 57,52 „ 5,38 „ 8,51.

2,3-Dimethyl-5-pyrrolaldehyd.

Die Aldehydsäure wird in einem Schwertkolben in Kohlensäure- oder Stickstoffatmosphäre bei etwa 140 mm auf 280° erhitzt. Dabei spaltet sich Kohlensäure ab und der freie Aldehyd sublimiert in großen, farblosen Krystallen. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. Aus Wasser umkrystallisiert. Schmelzp. 126°. Die Ausbeute beträgt nur 5 Proc.

1,985 mg Subst.: 4,970 mg CO_2, 1,300 mg H_2O (Dr. Schubert).

C_7H_9NO Ber. C 68,26 H 7,36
Gef. „ 68,31 „ 7,32.

2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-5-acetyl-pyrrol.

0,25 g trocknes 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol und 0,15 g trocknes Acetonitril wurden in 5 ccm abs. Äther gelöst und in die Lösung 4 Stunden trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nach längerer Zeit schieden sich Krystalle des salzsauren Imins ab. Man filtriert ab, löst in kaltem Wasser und erhält

Digitized by Google

beim Erwärmen der Lösung das Acetylpyrrol. Scheidet sich in der ätherischen Lösung kein Imidchlorid ab, so verdunstet man den Äther und behandelt den Rückstand mit Wasser. Nach etwa 1 Stunde scheiden sich große Krystalle aus, die aus Wasser umkrystallisiert den Schmelzp. 129—130° zeigen. Der Körper ist in heißem Wasser löslich, in Alkohol und Äther leicht löslich. Ehrlich in der Kälte negativ, beim Kochen positiv.

4,577 mg Subst.: 10,560 mg CO_2, 2,840 mg H_2O. — 9,051 mg Subst.: 0,5478 ccm N (18°, 710 mm).

$C_{11}H_{15}NO_3$	Ber. C 63,16	H 7,18	N 6,70
	Gef. „ 62,95	„ 6,94	„ 6,63.

2,3-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol.

Die nach Piloty dargestellte 2,3-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol-4-carbonsäure wird trocken destilliert. Das Destillat erstarrt sofort krystallinisch und ist von rotgelber Farbe, riecht nach 2,3-Dimethylpyrrol. Ehrlich kalt positiv. Nach dem Lösen in Alkohol und Zusatz von viel Wasser fallen nach längerem Reiben schöne farblose Krystalle vom Schmelzp. 112,5° aus. Ehrlich kalt negativ, beim Kochen positiv.

2,868 mg Subst.: 0,2617 ccm N (17°, 721 mm).

$C_8H_{11}NO$ Ber. N 10,22 Gef. N 10,19.

Bis-(2,3-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl)-5-methan.

0,5 g 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol, gelöst in wenig Alkohol, werden mit 2 ccm 40-proc. Formaldehydlösung versetzt und unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure 2 Minuten lang gekocht. Beim Abkühlen erhält man einen Krystallbrei aus feinen, verfilzten farblosen Nadeln, die abgesaugt und aus etwa 80-proc. Alkohol umkrystallisiert werden. Das erhaltene Methan ist in heißem Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Ausbeute nahezu quantitativ. Schmelzp. 180°.

0,1061 g Subst.: 0,2553 g CO_2, 0,0738 g H_2O. — 0,1156 g Subst.: 8,5 ccm N (16°, 728 mm).

$C_{19}H_{26}N_2O_4$	Ber. C 65,86	H 7,56	N 8,09
	Gef. „ 65,65	„ 7,78	„ 8,31.

Digitized by Google

Bis-(2,3-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl)-methen-chlorhydrat.

Äquimolekulare Mengen von 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-5-formylpyrrol und 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol werden miteinander innig verrieben, in wenig konz. Salzsäure gelöst und kurz aufgekocht. Beim Erkalten scheiden sich rote Nadeln ab, die mehrmals aus Chloroform–Petroläther umkrystallisiert werden und den Schmelzp. 163° zeigen; von 152° ab tritt Verfärbung ein.

In Chloroform, Alkohol, Wasser, Eisessig leicht, in Äther schwer, in Petroläther unlöslich. Die Lösung in Eisessig zeigt ein Band von λ 559,9 bis 465,8, im Violetten von λ 417 ab Absorption.

4,343 mg Subst.: 9,572 mg CO_2, 2,490 mg H_2O. — 5,936 mg Subst.: 0,3851 ccm N (18°, 722 mm).

$C_{19}H_{25}N_2O_4Cl$	Ber.	C 59,91	H 6,61	N 7,36
	Gef.	„ 60,12	„ 6,42	„ 7,23.

Freies Methen.

Zur Darstellung des freien Methens suspendiert man das Chlorhydrat in Äther und schüttelt mit verdünnter NaOH eine Stunde. Das freie Methen löst sich leicht in Äther, woraus man es durch Verdunsten in Form von roten Krystallen erhält. Schmelzp. 156°.

Es löst sich leicht in Chloroform, Eisessig, Alkohol und Äther. Die gelbbraune Lösung in Äther schlägt beim Ansäuern nach Rosa um, beim Alkalisieren zurück nach Gelbbraun. Das freie Methen absorbiert in ätherischer Lösung den blauen Teil des Spektrums von λ 517 ab, Beginn verwaschen; Absorption in Eisessig Band von λ 551—508,7, weiter beschattet bis λ 484, Beginn und Ende verwaschen.

5,633 mg Subst.: 13,715 mg CO_2, 3,635 mg H_2O. — 5,296 mg Subst.: 0,392 ccm N (17,5°, 723 mm).

$C_{19}H_{24}N_2O_4$	Ber.	C 66,24	H 7,03	N 8,13
	Gef.	„ 66,40	„ 7,22	„ 8,26.

Kupfersalz. 40 mg Methen wurden in Alkohol gelöst und mit 0,25 ccm konz. ammoniakalischer Kupferacetatlösung versetzt. Nach kurzem Erwärmen im Wasserbad bildet sich ein Niederschlag von dunklen metallglänzenden feinen Nadeln. Man stellt in Eis, saugt nach kurzer Zeit ab und krystallisiert aus wäßrigem Methylalkohol um. Das Kupfersalz erscheint in dunkel metallisch glänzenden Nadeln, leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, Essigester, schwerer in Äthyl- und Methylalkohol, unlöslich in Wasser. Absorption: in sehr verdünnter Chloroformlösung treten 2 Banden auf, ein starkes von λ 570,3—544, ein schwächeres von λ 516,5 bis 485,3. Auf Zusatz von Eisessig starkes Band von λ 550,5—512, weiter beschattet bis λ 485,4.

Digitized by Google

4,719 mg Subst.: 0,3234 ccm N (18°, 716 mm). — 5,214 mg Subst.: 11,600 mg CO_2, 2,880 mg H_2O, 0,557 mg CuO.

$C_{38}H_{46}N_4O_8Cu$	Ber. C 60,81	H 6,18	N 7,47	Cu 8,47
	Gef. „ 60,70	„ 6,18	„ 7,57	„ 8,53.

Überführung des Bis-(2,3-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl)-methans in das Methen.

0,3 g des Methans werden in abs. Alkohol gelöst, 0,5 g festes Eisenchlorid zugegeben und 15 Minuten zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung schon nach kurzer Zeit intensiv dunkelrot färbt. Man verdünnt mit Wasser, schüttelt mit Chloroform aus, wäscht den Auszug mehrmals mit Wasser und läßt verdunsten. Es hinterbleibt ein tiefrot gefärbter Lack, der nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Deshalb wurde in Äther gelöst und 1 Stunde mit NaOH geschüttelt. Nach dem Trennen und Verdunsten des Äthers bleiben tiefrot gefärbte Krystalle zurück, die sich durch ihren Schmelzp. 156° als Bis-(2,3-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl)-methen ausweisen. Mischschmelzpunkt mit dem synthetisch erhaltenen Methen keine Depression.

Bis-(2,3-dimethyl-5-carbäthoxy-pyrryl)-4-methan.

0,2 g des 2,3-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol werden in Alkohol gelöst, 1 ccm 40-proc. Formaldehydlösung zugegeben und mit 5 Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Man kocht 8—10 Minuten, wobei eine Gelbfärbung der Lösung eintritt, jedoch nichts ausfällt. Auf Zusatz von Wasser entsteht Trübung, dann scheidet sich das Reaktionsprodukt flockig aus. Umkrystallisiert aus verdünntem Alkohol erhält man das Methan in fast weißen Nadeln vom Schmelzp. 207—208°.

4,420 mg Subst.: 10,670 mg CO_2, 2,960 mg H_2O. — 7,388 mg Subst.: 0,5478 ccm N (18°, 710 mm).

$C_{19}H_{26}N_2O_4$	Ber. C 65,86	H 7,56	N 8,09	
	Gef. „ 65,85	„ 7,50	„ 8,12.	

Digitized by Google

Zum Problem des Ringschlusses bei Anlagerungsverbindungen II;

von *Walter Hieber.*

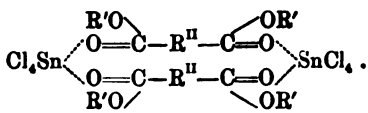
Die Konstitution der Verbindungen des Zinntetrachlorids mit Polycarbonsäureestern;

von *Walter Hieber* und *Renatus Becker.*

[Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingelaufen am 9. Juli 1925.)

Die Untersuchungen über die Additionsreaktion des Zinntetrachlorids mit Dicarbonsäureestern[1]) hatten ergeben, daß hierbei stets Verbindungen aus gleichen Molekülen der Bestandteile mit koordinativ gesättigtem Zinn entstehen, ganz unabhängig von der räumlichen Stellung der beiden mit dem Zinn durch Nebenvalenzen verbundenen Carbonylsauerstoffatome. Diese zunächst überraschende, mit den bekannten Gesetzmäßigkeiten der Ringbildung scheinbar in völligem Widerspruch stehende Tatsache ließ sich auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen in Äthylenbromid — unter Berücksichtigung der Dissoziation der Additionsverbindungen in diesem Mittel — durch eine *bimolekulare Konstitution* im Sinn der allgemeinen Formel



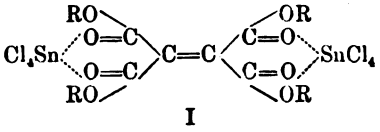
aufklären.

Die Anschauung der bimolekularen Konstitution dieser Verbindungen findet eine weitere Stütze in dem *Verhalten des Zinnchlorids gegenüber den Estern von Polycarbonsäuren.* Es wurden in erster Linie die *Äthylester der Äthan- und Äthylen-tetracarbonsäure* herangezogen. Macht man nämlich die zunächst naheliegende Annahme, daß bei der Additionsreaktion unter gleichzeitiger Absättigung zweier benachbarter Carbonylgruppen desselben Estermoleküls durch Nebenvalenzen an das Zinn ein

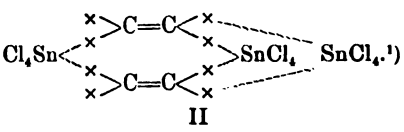
[1]) 1. Abhandlung A. **439**, 97 (1924).

Digitized by Google

Sechsring zustandekommt, so können lediglich *2 verschiedene* (monomolekulare) *Anlagerungsverbindungen* entstehen, indem 1 oder 2 Moleküle Zinnchlorid sich mit 1 Molekül Tetracarbonsäureester verbinden (I):



I



II

Es kommen jedoch, wie früher gezeigt wurde, derartige Nebenvalenzringe, selbst wenn sie sterisch durchaus denkbar sind, bei den Carbonylverbindungen des Zinnchlorids nicht zustande.

Hingegen sind unter Zugrundlegung der *bimolekularen Konstitution* — wobei also je eine Carbonylgruppe des einen Estermoleküls mit einer solchen eines andern durch die beiden Nebenvalenzen des Zinns *„brückenartig"* verbunden wird — *4 Anlagerungsverbindungen* vorauszusehen, je nachdem die Verkettung der beiden Estermoleküle durch 1, 2, 3 oder 4 Moleküle Zinnchlorid erfolgt. Besonders kann somit in der Existenz einer *Verbindung 3 $SnCl_4$: 2 Ester* (II), die sich auf ein einfacheres Verhältnis (mit 1 Mol Ester!) gar nicht bringen läßt, ein weiterer Hinweis auf die bimolekulare Konstitution dieser Zinnchloridesterate, auch soweit sie rein stöchiometrisch monomolekular aufgefaßt werden könnten, erblickt werden.[2])

Von diesen theoretisch möglichen Additionsverbindungen scheiden diejenigen mit dem Verhältnis 1 $SnCl_4$: 2 Ester aus: sie ließen sich hier ebensowenig darstellen wie bei den Dicarbonsäureestern, wo sie ja möglicherweise nur als Solvate in den betreffenden Dicarbonsäureesterlösungen des Zinnchlorids existieren.[3]) Es entstehen vielmehr auch hier die Verbindungen aus gleichen Molekülen der Bestandteile stets, solange weniger als die äquimolekulare Menge Zinnchlorid in Reaktion tritt.

---

[1]) Die beiden Tetracarbonsäureester-Moleküle sind einander in parallelen Ebenen gegenübergestellt zu denken, so daß die Carboxäthylgruppen förmlich miteinander zur Deckung gebracht werden können! — × bedeutet eine Carboxäthylgruppe.

[2]) Über weitere Gründe für die bimolekulare Konstitution *sämtlicher* Zinnchloridverbindungen mit Tetracarbonsäureester aus der Existenz der Verbindung 3 $SnCl_4$: 2 Ester s. Dissertation von R. Becker, Würzburg 1925.

[3]) A. a. O. S. 110ff.

Digitized by Google

Sehr leicht konnte indessen beim *Äthylentetracarbonsäurecester* die *Verbindung* $3SnCl_4:2$ *Ester* in gut ausgebildeten, nadelförmigen Krystallen aus der verdünnten Tetrachlorkohlenstofflösung der Komponenten erhalten werden, selbst wenn Zinnchlorid im Überschuß (bis zur 2fach molekularen Menge) angewandt wurde. Von den Zinnchloridverbindungen des Äthylentetracarbonsäureesters ist sie die charakteristischste. Erst bei Gegenwart einer sehr großen Menge Zinnchlorid — mehr als 2—3 Moleküle auf 1 Mol Ester — und in konz. Tetrachlorkohlenstofflösung entstehen Substanzen, deren Zusammensetzung zwischen der Verbindung $3SnCl_4.2$ Ester und $4SnCl_4.2$ Ester liegt, indem hierbei teilweise das Additionsprodukt mit dem Maximalgehalt an Zinnchlorid gebildet wird. In reiner Form erhält man diese zinnchloridreichste Verbindung jedoch nur aus dem Schmelzfluß[1]) der reinen Komponenten bei Anwesenheit eines bedeutenden Überschusses an Zinnchlorid.

Beim *Äthantetracarbonsäureester* liegen insofern andere Verhältnisse vor, als hier die Tendenz zur Absättigung sämtlicher Carbonylgruppen an Zinnchlorid wesentlich größer ist. So entsteht die Verbindung mit dem Maximalgehalt an Zinnchlorid auch in Tetrachlorkohlenstofflösung bereits, wenn auf 1 Mol Ester $1^1/_2$ bis 2 Mole Zinnchlorid angewandt werden, und auch die Substanz der Zusammensetzung $3SnCl_4:2$ Ester erhält man schon bei Anwendung der äquimolekularen Mengen der Bestandteile. Bei der Darstellung der Verbindung aus gleichen Molekülen der Komponenten muß dementsprechend der Ester in ziemlichem Überschuß zugegen sein. Wenn somit die Existenz der Verbindung $3SnCl_4:2$ Ester auch hier nicht zweifelhaft sein kann[2]), so ist es doch viel schwerer, die betreffenden Additionsprodukte rein zu erhalten, da sie im Moment der Reaktion der

[1]) Außer der Konzentration ist für das Eintreten des letzten Moleküls Zinnchlorid jedenfalls auch die höhere Temperatur (Schmelze bei etwa 100°) wesentlich.

[2]) Die Vermutung, daß gerade die Substanz der „mittleren" Zusammensetzung $3SnCl_4:2$ Ester lediglich ein Gemisch der beiden extremen Verbindungen sei, ist nicht haltbar. Diese müßten sich nämlich in *gleicher* molekularer Menge gebildet haben, und zwar unter Bedingungen, bei denen sie, wie aus ihrer Darstellung hervorgeht, für sich nicht entstehen. Die Annahme der Existenz einer definierten Verbindung $3SnCl_4:2$ Ester erweist sich daher als unumgänglich!

Digitized by Google

Komponenten in Tetrachlorkohlenstoff als feinkrystallinische Pulver ausfallen. Die Entstehung von Gemengen der einzelnen Additionsverbindungen ist daher leicht möglich, während dies beim Äthylenester, wo die Verbindungen aus der Tetrachlorkohlenstofflösung der Komponenten langsam auskrystallisieren, nicht zu befürchten ist.

Die stufenweise Addition des Zinnchlorids an die Ester der Tetracarbonsäuren, wobei neben den beiden extremen Gliedern die „Zwischen"verbindungen $3\,SnCl_4 : 2$ Ester sich bilden, stehen mit der charakteristischen Funktion des Zinns, als Bindeglied zwischen den einzelnen Carbonylgruppen zweier Estermoleküle aufzutreten, in bestem Einklang.

Schließlich konnten auch die beiden Zinnchloridverbindungen des *Äthylesters der Tricarballylsäure*

$$[C_3H_5(COOC_2H_5)_3]_2(SnCl_4)_3; \qquad [C_3H_5(COOC_2H_5)_3]_2(SnCl_4)_3.$$

erhalten werden. Auch hier entsteht, wie beim Äthylentetracarbonsäureester, die Verbindung mit dem Maximalgehalt an Zinnchlorid nur, wenn die reinen Komponenten im entsprechenden Verhältnis aufeinander wirken.

Die Verbindungen sind in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich. In ihren übrigen Eigenschaften, auch in ihrer Stabilität, unterscheiden sie sich nicht wesentlich von den früher beschriebenen Zinnchloridesteraten. Dies gilt insbesondere von ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit, die jeweils bei den zinnchloridreichsten Verbindungen ganz besonders groß ist. Die zunächst auffallende Tatsache, daß die verschiedenen Zinnchloridverbindungen desselben Polycarbonsäureesters annähernd *denselben Schmelzpunkt* besitzen, beruht jedenfalls auf einer Zersetzung der an Zinnchlorid reichsten Additionsprodukte, indem sie schon weit unterhalb der „Schmelztemperatur" (90—125°) einen Teil des Zinnchlorids abgeben.[1])

Versuche.

Die Additionsprodukte wurden nach dem früher beschriebenen Verfahren unter Feuchtigkeitsausschluß dargestellt und isoliert.

[1]) Betr. den Dampfdruck des $SnCl_4$ und seiner *Di*carbonsäureesterverbindungen vgl. a. a. O. S. 98.

Digitized by Google

I. Verbindungen des Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylesters mit Zinntetrachlorid.

Verbindung $2SnCl_4.2$ Ester.

Die Verbindung krystallisiert aus der Tetrachlorkohlenstofflösung der äquimolekularen Mengen der Komponenten — 0,7 g Zinnchlorid in 1 ccm CCl_4 und 0,8 g Ester gelöst in 10 ccm CCl_4 — in millimeterlangen, büschelförmig angeordneten Nadeln aus. Sie entsteht außerdem stets, wenn der Ester gegenüber dem Zinnchlorid im Überschuß angewandt wird; der nicht in Reaktion getretene Ester muß durch Auswaschen mit Tetrachlorkohlenstoff entfernt werden. Die Krystalle schmelzen bei 94—95°, sie beginnen jedoch schon vorher, vermutlich unter teilweiser Zersetzung, zu sintern.

0,4292 g Subst.: 0,1108 g SnO_2, 0,4180 g AgCl.

$2C_2(COOC_2H_5)_4$, $2SnCl_4$	Ber. Sn 20,58	Cl 24,59
	Gef. „ 20,33	„ 24,09.

Verbindung $3SnCl_4.2$ Ester.

Man versetzt eine Lösung von 1,0 g $SnCl_4$ in 1 ccm CCl_4 mit einer Lösung von 0,5 g des Esters in etwa 10 ccm CCl_4 (mol. Verh. 2:1). Die Additionsverbindung krystallisiert langsam in mehrere millimeterlangen, büschelförmig angeordneten Nadeln aus. Lösungsmittel und überschüssiges Zinnchlorid werden an der Pumpe abgesaugt. Die ziemlich hygroskopische Substanz ist in indifferenten Lösungsmitteln in der Kälte unlöslich. Bei 94—95° ist sie wie die vorige klar geschmolzen.

Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man auf 1 Mol Ester $1^1/_2$ Mole Zinnchlorid anwendet; bei stärkerer Verdünnung entsteht sie auch bei Anwesenheit größerer Mengen Zinnchlorid.

0,4343 g Subst.: 0,1380 g SnO_2. — 0,0970 g Subst.: 0,1170 g AgCl.

$2C_2(COOC_2H_5)_4$, $3SnCl_4$	Ber. Sn 25,19	Cl 30,10
	Gef. „ 25,03	„ 29,84.

Verbindung $4SnCl_4.2$ Ester.

Arbeitet man in konzentrierterer Tetrachlorkohlenstofflösung mit einem größeren Überschuß Zinnchlorid (mehr als 3 Mol auf 1 Mol Ester), so erhält man nach dem Absaugen von Lösungsmittel und überschüssigem Zinnchlorid Substanzen, deren Zu-

Digitized by Google

sammensetzung zwischen den Verbindungen $3\,SnCl_4$:2 Ester und $4\,SnCl_4$:2 Ester liegt.

Die reine Verbindung $4\,SnCl_4$.2 Ester erhält man nur, indem man die Komponenten für sich bis zum Auftreten einer klaren Schmelze erhitzt, unter Anwendung eines ziemlich großen Überschusses an Zinnchlorid. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze rasch krystallinisch. Das nicht gebundene Zinnchlorid wird nach dem Zerkleinern der Schmelze abgesaugt. Die außerordentlich hygroskopische, an der Luft sehr stark rauchende Substanz besitzt denselben Schmelzpunkt wie die vorigen, jedenfalls infolge der großen Flüchtigkeit des Zinnchlorids besonders bei höherer Temperatur. Es gelingt nur sehr schwer, sie in reiner Form zur Analyse zu bringen.

0,3950 g Subst.: 0,1385 g SnO_2, 0,5288 g AgCl.

$2\,C_2(COOC_2H_5)_4$, $4\,SnCl_4$	Ber. Sn 28,36	Cl 33,88
	Gef. „ 27,62	„ 33,12.

II. Verbindungen des Äthantetracarbonsäure-tetraäthylesters mit Zinntetrachlorid.

Verbindung $2\,SnCl_4$.2 Ester.

Diese Verbindung entsteht nur bei Gegenwart eines bedeutenden Überschusses an Ester. Es wurde eine Lösung von 0,8 g Ester in 10 ccm CCl_4 mit einer solchen von 0,25 g $SnCl_4$ in 1 ccm CCl_4 versetzt (mol. Verh. $2^1/_2$ Ester:1 $SnCl_4$). Sofort fällt ein mikrokrystallinisches Pulver aus, das nach einiger Zeit deutlich grobkrystallinischer wird. Zur Entfernung des überschüssigen Esters wäscht man mehrfach mit Tetrachlorkohlenstoff aus und trocknet hierauf wie gewöhnlich. Schmelzp. 124° unter Zersetzung.

0,1918 g Subst.: 0,0485 g SnO_2, 0,1880 g AgCl.

$2(CH)_2(COOC_2H_5)_4$, $2\,SnCl_4$	Ber. Sn 20,51	Cl 24,51
	Gef. „ 19,92	„ 24,26.

Verbindung $3\,SnCl_4$.2 Ester.

Bei der Darstellung dieser Verbindung müssen die Versuchsbedingungen genauer eingehalten werden als bei der entsprechenden des Äthylentetracarbonsäureesters. Da die Tendenz zur Bildung der zinnchloridreichsten Verbindung sehr groß ist, muß ein Überschuß an Zinnchlorid vermieden werden.

Zu 0,7 g $SnCl_4$, gelöst in 1 ccm CCl_4, gibt man eine Lösung von 0,9 g Ester in 10 ccm CCl_4 (mol. Verh. 1:1). Die Mischung der beiden Lösungen muß rasch erfolgen. Die Additionsverbindung fällt sofort als äußerst fein verteiltes Pulver aus. Die Substanz ist ziemlich hygroskopisch und schmilzt wie die vorige unter Zersetzung bei 124°.

Digitized by Google

0,2830 g Subst.: 0,0900 g SnO_2, 0,3420 g AgCl.

$2(CH)_2(COOC_2H_5)_4$, $3SnCl_4$	Ber. Sn 25,11	Cl 30,01
	Gef. „ 25,04	„ 29,90.

Verbindung $4SnCl_4 . 2$ Ester.

Man fügt zu 1,1 g $SnCl_4$ in 1 ccm CCl_4 eine Lösung von 0,6 g Ester in 100 ccm CCl_4 (mol. Verh. 2:1). Die momentan ausfallende Additionsverbindung wird durch Absaugen von Lösungsmittel und überschüssigem Zinnchlorid befreit. Feinkrystallinisches Pulver, wie die vorigen.

0,2835 g Subst.: 0,1030 g SnO_2, 0,3835 g AgCl.

$2(CH)_2(COOC_2H_5)_4$, $4SnCl_4$	Ber. Sn 28,29	Cl 33,80
	Gef. „ 28,62	„ 33,46.

III. Verbindungen des Tricarballylsäure-triäthylesters mit Zinntetrachlorid.

Verbindung $2SnCl_4 . 2$ Ester.

Eine Lösung von 0,9 g $SnCl_4$ in 1 ccm CCl_4 versetzt man mit 0,5 g Ester in 5 ccm CCl_4 (mol. Verh. 3:2). Aus der zunächst milchig getrübten Flüssigkeit scheiden sich bald Öltropfen ab, die beim Reiben mit einem Glasstab krystallinisch erstarren. Überschüssiges Zinnchlorid und Lösungsmittel werden abgesaugt. Die sehr hygroskopische Substanz ist nach vorausgehendem Sintern bei 118° geschmolzen. — Auch hier entsteht dieselbe Verbindung bei Anwesenheit überschüssigen Esters.

0,4385 g Subst.: 0,1250 g SnO_2. — 0,3403 g Subst.: 0,3610 g AgCl.

$2C_3H_5(COOC_2H_5)_3$, $2SnCl_4$	Ber. Sn 22,80	Cl 27,24
	Gef. „ 22,45	„ 26,24.

Verbindung $3SnCl_4 . 2$ Ester.

Diese Verbindung erhält man nur aus dem Schmelzfluß der Komponenten ohne Anwendung eines Lösungsmittels und bei Gegenwart eines Überschusses an Zinnchlorid. Das anfangs zähe Öl erstarrt äußerst langsam zu einer harten krystallinischen Masse. Das Zinnchlorid wird wie üblich abgesaugt. Außerordentlich hygroskopische, an der Luft sehr stark rauchende Substanz.

0,4300 g Subst.: 0,1545 g SnO_2, 0,5736 g AgCl.

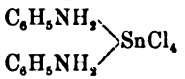
$2C_3H_5(COOC_2H_5)_3$, $3SnCl_4$	Ber. Sn 27,35	Cl 32,71
	Gef. „ 28,30	„ 33,00.

Digitized by Google

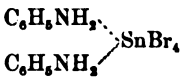
Verbindungen der Zinnhalogenide mit isomeren Diaminen;
von *Walter Hieber* und *Robert Wagner.*

Die Additionsreaktion des Zinntetrachlorids mit Dicarbonsäureestern führt, wie früher[1]) gezeigt wurde, selbst in den Fällen zu vielgliedrigen cyclischen Verbindungen bimolekularer Konstitution, in denen, wie bei Oxal- und Malonester, die Möglichkeit zur Bildung eines 5- und 6-Rings vorhanden wäre. Dieses auffallende, in der Reihe der cyclischen Nebenvalenzverbindungen bisher einzig dastehende Ergebnis legt die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um ein besonders *charakteristisches Verhalten des Zinnchlorids gerade gegenüber Carbonylverbindungen* handeln könnte. Von diesem Gesichtspunkt aus wurde das *Verhalten* des Zinntetrachlorids und -bromids *gegenüber Diaminen*, die bekanntlich zur Bildung von cyclischen Nebenvalenzverbindungen ganz besonders befähigt sind, geprüft.

Von den Anlagerungsverbindungen der Zinnhalogenide mit Aminen wurden von Pfeiffer[2]) die *Pyridinverbindungen* untersucht. Er zeigte, daß das Zinn auch in diesen Additionsprodukten die Koordinationszahl sechs besitzt. Auch den *Anilinverbindungen des Zinntetrachlorids*[3]) und *-bromids*, die durch direkte Vereinigung der Komponenten entstehen, kommt die normale Zusammensetzung



weiß, oberhalb 200° Zersetzung



gelbstichig, oberhalb 150° Zersetzung.

zu. Sie stellen amorphe Pulver dar, die in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich sind; nur aus heißem Nitrobenzol lassen sie sich umkrystallisieren.

Vor den Carbonylverbindungen der Zinnhalogenide zeichnen sich die Anlagerungsprodukte der Amine durch *ganz erhebliche Stabilität* aus. Dies kommt bereits in der großen *Temperaturbeständigkeit* zum Ausdruck; selbst die Zinnbromidverbindungen zersetzen sich erst oberhalb 150°[4]), während die nur in wenigen Fällen isolierbaren Carbonylverbindungen des Zinnbromids sehr niedere Schmelzpunkte (häufig unter 50°) besitzen.[5]) Die Addi-

[1]) A. **439**, 109 (1924). [2]) Z. a. Ch. **71**, 97 (1911); **133**, 91 (1924).
[3]) Werner, Z. a. Ch. **17**, 108 (1898).
[4]) Die Substanzen besitzen keinen Schmelzpunkt.
[5]) A. **439**, 112 (1924).

Digitized by Google

tionsprodukte der Amine lassen sich daher ohne weiteres bei 100° trocknen. Außerdem sind sie vollkommen *luftbeständig* und unterscheiden sich auch hierin recht deutlich von den gewöhnlich sehr hygroskopischen Carbonylverbindungen.

Man konnte von vornherein erwarten, daß auch die Additionsprodukte der Zinnhalogenide mit *Di*aminen durch ähnlich große Stabilität ausgezeichnet sind und sich dementsprechend stets sehr leicht aus den Komponenten bilden. Um den *Einfluß der verschiedenen Stellung der Aminogruppen* bei der Bildung der Anlagerungsverbindungen zu untersuchen, wurden die *isomeren Phenylendiamine*, sowie das *Benzidin* herangezogen.

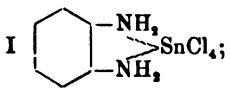
Vom *o-Phenylendiamin* konnten nur die Verbindungen aus gleichen Molekülen der Bestandteile erhalten werden:

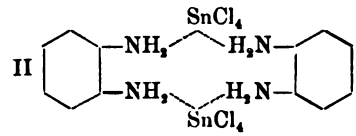
$SnCl_4$, $C_6H_4(NH_2)_2$ — schwach rosa, Zersetzung bei 230°.

$SnBr_4$, $C_6H_4(NH_2)_2$ — schwach rosa, Zersetzung bei 180°.

Verbindungen mit zwei Molekülen o-Phenylendiamin ließen sich nicht darstellen.

In Analogie mit den Äthylendiaminverbindungen liegt es nahe anzunehmen, daß auch hier jedes Stickstoffatom mit dem Zinn unter Bildung eines 5-gliedrigen Rings nebenvalenzartig verbunden ist (I). Da jedoch bei den Carbonylverbindungen des Zinntetrachlorids nachgewiesen war, daß sich stets sehr vielgliedrige Ringe bimolekularer Konstitution bilden, war auch hier mit dieser Möglichkeit zu rechnen (II). Eine *Molekular-*





gewichtsbestimmung dieser Verbindung konnte wegen ihrer sehr geringen Löslichkeit in allen indifferenten Mitteln nicht durchgeführt werden. Dies gelang erst bei der *Bromid*verbindung in Nitrobenzollösung. Es ergaben sich jedoch Werte, die kleiner als die auf die monomolekulare Form berechneten waren. Hiernach ist eine Dissoziation in die Einzelkomponenten unter Lösung *beider* Nebenvalenzen des Zinns anzunehmen. Ob dies jedoch auf einem teilweisen Zerfall der monomolekularen Verbindung in ihre 2 Bestandteile, oder auf einem solchen der bimolekularen Verbindung in ihre 4 Komponenten beruht, läßt

Digitized by Google

sich nicht sicher entscheiden. Wahrscheinlich ist ersteres der Fall und den Verbindungen kommt demnach die *monomolekulare Konstitution* zu, da die hierfür berechneten *Dissoziationsgrade* wesentlich geringer sind, als wenn ein Zerfall der bimolekularen Verbindung in 4 Komponenten statthätte. In Anbetracht der großen Beständigkeit der Verbindungen ist anzunehmen, daß sie auch in indifferenten Mitteln nicht so weitgehend dissoziieren, ja es ist auffallend, daß eine Dissoziation überhaupt merklich vorhanden ist.[1])

Eine Klärung dieser Frage auf präparativem Weg ist dann möglich, wenn bei der Reaktion mit Zinntetrachlorid der Unterschied in der verschiedenen Stellung der Aminogruppen zum Ausdruck kommt, indem z. B. bei *m- und p-Phenylendiamin* Additionsverbindungen anderer Zusammensetzung entstehen. Dies ist tatsächlich der Fall: im Gegensatz zum o-Phenylendiamin konnten bei m- und p-Phenylendiamin, wenn diese im Überschuß vorhanden sind, Verbindungen erhalten werden, die annähernd der Zusammensetzung

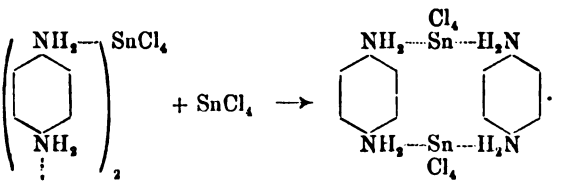
$$2\,p\text{-}(m\text{-})C_6H_4(NH_2)_2,\ SnCl_4(SnBr_4)$$

entsprechen. Die Verbindungen aus gleichen Molekülen der Bestandteile bilden sich in diesen Fällen nur, wenn die äquimolekularen Mengen der Komponenten aufeinander wirken. Gewöhnlich erhält man je nach den Bedingungen Substanzen, deren Zusammensetzung zwischen diesen beiden Extremen liegt. Der *Reaktionsmechanismus* spielt sich hier zweifellos in der Weise ab, daß primär Verbindungen mit dem Verhältnis 1:2 (III) entstehen, die aber noch koordinativ ungesättigte Stickstoffatome enthalten. Die normal zusammengesetzten Verbindungen (IV) bilden sich hieraus durch Anlagerung von weiterem Zinnhalogenid, wobei sich die freien Nebenvalenzen zwischen den Aminostickstoffatomen und dem Zinnatom gegenseitig absättigen[2]):

[1]) Bekanntlich wirkt Nitrobenzol besonders stark dissoziierend.

[2]) Es ist übrigens auch möglich — wenn auch weniger wahrscheinlich — daß bei dieser Reaktion sehr hochmolekulare Produkte entstehen, indem mehr als 2 Moleküle der Verbindung $SnCl_4.2$ p-phen zugleich mit $SnCl_4$ reagieren. In der *organischen Chemie* sind ähnliche Beobachtungen bei Kondensationsreaktionen nicht selten gemacht worden! Vgl. besonders die Einwirkung von CS_2 auf p-Phenylendiamin, J. Am. Chem. Soc. **45**, 2349 (1923). Vgl. hingegen den Reaktionsmechanismus bei der Addition von Dicarbonsäureestern an Zinntetrachlorid, a. a. O. S. 109f.

Digitized by Google



III IV

Die Substanzen stellen amorphe, schmutzigweiße bis gelbbraune Pulver dar, die sich erst bei hoher Temperatur (etwa 200°) zersetzen. Sie sind in sämtlichen organischen Mitteln, auch in Nitrobenzol, unlöslich; mitunter sind sie auch feuchtigkeitsempfindlich.

Beim *Benzidin* gelang es, je nach den Mengenverhältnissen, die bei der Darstellung zur Anwendung kamen, die beiden Additionsprodukte rein zu isolieren:

$(H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2\ldots)_2SnCl_4$; grau-weiß $Cl_4Sn(\ldots H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2\ldots)_2SnCl_4$. violettstichig weiß

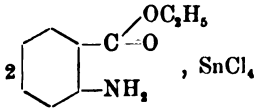
Die Tatsache, daß hier auch Verbindungen mit zwei Molen Diamin oder Produkte, die sich dieser Zusammensetzung annähern, erhalten werden, während beim o-Phenylendiamin in jedem Fall nur die normalen Verbindungen aus gleichen Molekülen der Bestandteile entstehen, läßt sich am einfachsten in der Weise erklären, daß beim o-Phenylendiamin *sofort* (in primärer Reaktion) die beiden Stickstoffnebenvalenzen an *ein* Zinnatom abgesättigt werden. Dies führt zu der *Annahme eines fünfgliedrigen Nebenvalenzringsystems für die o-Phenylendiaminverbindungen*, ähnlich wie dies bei den Äthylendiaminverbindungen der Schwermetallsalze bekannt ist. Hiernach ist es auch verständlich, daß die *einheitlichen Verbindungen aus gleichen Molekülen der Bestandteile nur entstehen, wenn die Aminogruppen in solcher Stellung zueinander sich befinden, daß sich ein fünfgliedriger Ring bilden kann.*

Dieses Resultat ist insofern bemerkenswert, als bei den *Dicarbonsäureesterverbindungen des Zinntetrachlorids* nachgewiesen werden konnte, daß ihnen auch in den Fällen, bei denen ein einfacher Ringschluß (mit 5 oder 6 Gliedern) zu erwarten gewesen wäre (wie bei der Oxal- und Malonesterverbindung), eine bimolekulare cyclische Konstitution zukommt. *Die Ringbildung*

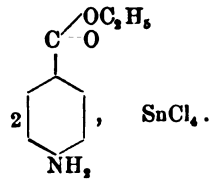
Digitized by Google

zeigt sich hiernach abhängig von der Natur der zur Nebenvalenzbetätigung befähigten Gruppen.[1])

Es erhebt sich noch die Frage, wie organische Verbindungen, die eine *Amino- und Carbonylgruppe zugleich* enthalten, mit Zinnhalogeniden reagieren. Es wurden in dieser Hinsicht die *Äthylester der o- und p-Amidobenzoesäure* untersucht. Obwohl zu erwarten gewesen wäre, daß Zinntetrachlorid an beide Gruppen addiert wird, entstand in jedem Fall nur *eine* Zinntetrachlorid-(bromid-)verbindung. Den isomeren Additionsprodukten kommt stets, auch bei Änderung der Darstellungsbedingungen, die Zusammensetzung mit *zwei* Molekülen Aminosäureester zu:



weiß, oberhalb 180° Zersetzung.



weiß, bei 190° Zersetzung.

Besonders bei der o-Verbindung ist dieses Verhalten auffallend, da hier *ein fünfgliedriger Ring nicht* zustande kommt. Da das Zinn ganz allgemein die Koordinationszahl sechs besitzt, ist anzunehmen, daß nur *eine* der beiden „aktiven" Gruppen eine Nebenvalenz bestätigt. In ihrer Beständigkeit gleichen die Verbindungen ganz den Additionsprodukten mit Aminen; selbst die Zinntetrabromidverbindung mit o-Aminobenzoesäureäthylester zersetzt sich erst oberhalb 150°. Sie lassen sich wie die Anilinverbindungen der Zinnhalogenide aus heißem Nitrobenzol, in dem sie gut löslich sind, umkrystallisieren und sind auch — mit Ausnahme der Zinnbromidverbindung — nicht hygroskopisch. Außerdem tritt bei der Addition des Zinnchlorids *keine Farbvertiefung* ein.

Aus diesem Verhalten ist zu schließen, daß in diesen Verbindungen *nur die Aminogruppe*[2]) *nebenvalenzartig mit dem Zinn*

[1]) Eine Erklärung der Ursache des auffallend verschiedenen Verhaltens des Zinnchlorids gegenüber Dicarbonsäureestern und Diaminen soll erst auf Grund weiterer Untersuchungen, die sich im Gang befinden, versucht werden.

[2]) Und zwar speziell der *Stickstoff* der Aminogruppe! — Die Anlagerung des $SnCl_4$ an das Carbonyl müßte bathochrom wirken infolge des

Digitized by Google

verbunden ist. Ob indessen bei Zinnchloridverbindungen von Aminoketonen ganz allgemein das Zinn an den Aminostickstoff gebunden ist, bedarf der besonderen Untersuchung; denn es ist durchaus denkbar, daß dies ganz von der speziellen Konstitution der betreffenden Verbindung abhängt.

Versuche.

Di-Anilin-Zinntetrachlorid.[1])

Beim Versetzen einer Lösung von 3,6 g Anilin in 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit einer Lösung von 5,2 g Zinntetrachlorid (mol. Verh. 2:1) in demselben Mittel entsteht sofort unter Erwärmung des Reaktionsgemisches ein Niederschlag, der nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Weißes, sehr beständiges Pulver, das in heißem Nitrobenzol wenig löslich ist und daraus beim Erkalten in mikroskopischen, unregelmäßigen Täfelchen krystallisiert. In anderen indifferenten Mitteln ist das Additionsprodukt unlöslich durch Wasser wird es erst in der Hitze unter Abscheidung von Anilin zersetzt. Man kann die Substanz im Dampftrockenschrank ohne Veränderung trocknen; sie beginnt sich erst bei 200° zu zersetzen. — Dasselbe Additionsprodukt erhält man auch beim Arbeiten in anderen Mengenverhältnissen.

0,2728 g Subst.: 0,0918 g SnO_2.

$2C_6H_5NH_2$, $SnCl_4$ Ber. Sn 26,57 Gef. Sn 26,52.

Di-Anilin-Zinntetrabromid.

Die Verbindung entsteht wie die vorige aus der Tetrachlorkohlenstofflösung der Komponenten. Man erhält sie so als amorphes gelbstichiges Pulver, das von indifferenten Mitteln nicht gelöst wird; nur aus heißem Nitrobenzol krystallisiert sie beim Erkalten in mikroskopisch kleinen Nädelchen. Die Substanz zersetzt sich oberhalb 150°.

0,2886 g Subst.: 0,0692 g SnO_2.

$2C_6H_5NH_2$, $SnBr_4$ Ber. Sn 19,01 Gef. Sn 18,88.

Einflusses der (auxochromen) Aminogruppe. Zur Frage nach der „Lokalisation der Nebenvalenzkräfte" bei aromatischen Aminoketonen vgl. besonders Pfeiffer, A. 440, 265 (1924). A. 441, 228 (1925).

[1]) Werner und Pfeiffer, Z. a. Ch. 17, 108 (1898).

Digitized by Google

o-Phenylendiamin-Zinntetrachlorid.

Man fügt zu einer warmen Lösung von 1,0 g o-Phenylendiamin in 30 ccm CCl_4 eine Lösung von 2,6 g $SnCl_4$ in demselben Mittel. Die sofort ausfallende Verbindung stellt nach dem Trocknen ein schwach rosa gefärbtes, luftbeständiges Pulver dar, das sich aus warmem Nitrobenzol umkrystallisieren läßt. Unter dem Mikroskop zerrissene, durchsichtige Täfelchen. In seinem sonstigen Verhalten wie die Anilinverbindung. Erst bei 230° tritt Zersetzung ein.

Die Verbindung mit 2 Mol o-Phenylendiamin ließ sich nicht darstellen; das beschriebene Additionsprodukt entsteht auch bei Anwendung eines Überschusses an o-Phenylendiamin.

0,3490 g Subst.: 0,1430 g SnO_2, 0,5669 g AgCl.

$C_6H_4(NH_2)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 32,19	Cl 38,47
	Gef. „ 32,17	„ 40,18.

Die Verbindung *o-Phenylendiamin-Zinntetrabromid* wird wie die vorige aus der Tetrachlorkohlenstofflösung der Komponenten erhalten. Aus warmem Nitrobenzol, in dem sie sich erheblich leichter löst als die Chloridverbindung, krystallisiert sie in mikroskopisch feinen Nädelchen, die sich bei 180° langsam zersetzen.

0,5535 g Subst.: 0,1495 g SnO_2.

$C_6H_4(NH_2)_2$, SnBr Ber. Sn 21,73 Gef. Sn 21,28.

Zur *Molekulargewichtsbestimmung* wurde das Nitrobenzol nach **Hansen**[1]) vorbereitet. Die Bestimmungen wurden unter Luftabschluß in einem mit elektrischer Rührung versehenen Kryoskop ausgeführt.

I. 0,1938 g Subst. in 24,0 g Nitrobenzol: $\Delta = 0{,}170°$. — II. 0,3182 g Subst. in 24,0 g Nitrobenzol: $\Delta = 0{,}230°$.

	Mol.-Gew.		Mol.-Konz.	Dissoz.-Grad	
	gef.	ber. (monomol.)		mono-	bi-molek.
I.	384,7	546,4	0,0148	0,42	0,61
II.	466,9	546,4	0,0243	0,17	0,45.

Weitere Annäherungen an das berechnete Molekulargewicht ließen sich infolge der geringen Löslichkeit der Substanz in kaltem Nitrobenzol nicht feststellen.

m-Phenylendiamin und Zinntetrachlorid.

Aus m-Phenylendiamin und Zinntetrachlorid werden je nach den Mengenverhältnissen, die zur Anwendung kommen, Produkte wechselnder Zusammensetzung erhalten.

[1]) Ph. Ch. 48, 593 (1904).

Digitized by Google

Die Verbindung *Di-m-Phenylendiamin-Zinntetrachlorid* läßt sich folgendermaßen darstellen: man versetzt eine Lösung von 1,0 g (2 Mol) m-Phenylendiamin in 60 ccm CCl_4 mit 1,3 g $SnCl_4$ in 5 ccm desselben Mittels. Der sofort entstehende voluminöse Niederschlag stellt nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton ein weißes bis gelbliches Pulver dar, das in indifferenten Mitteln unlöslich ist; von Wasser wird es bereits in der Kälte hydrolysiert. Bei 180° tritt Zersetzung ein.

0,4078 g Subst.: 0,1268 g SnO_2, 0,4904 g AgCl.

$2C_6H_4(NH_2)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 24,89	Cl 29,74
	Gef. „ 24,50	„ 29,75.

Verfährt man in der Weise, daß man zu einer Zinnchloridlösung in CCl_4 nicht mehr als die molekulare Menge des Diamins fügt (z. B. zu 2,5 g $SnCl_4$ in 10 ccm CCl_4 1,0 g Diamin in 60 ccm CCl_4), so erhält man Produkte, die sich in ihrer Zusammensetzung dem Verhältnis mit gleichen Molekülen der Bestandteile nähern. Schwach rosa gefärbte Substanzen, die jedoch an der Luft langsam braun und klebrig werden. Sonst wie die vorige Verbindung.

Die Analysen solcher Produkte ergaben z. B.:

I. 0,3003 g Subst.: 0,1074 g SnO_2. — II. 0,3826 g Subst.: 0,1424 g SnO_2.

$C_6H_4(NH_2)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 32,19	
	Gef. „ 28,17,	29,30.

p-Phenylendiamin und Zinntetrachlorid.

Es liegen hier ganz ähnliche Verhältnisse wie beim m-Phenylendiamin vor. Die aus der Tetrachlorkohlenstoff- (Chloroform- oder Benzol-)lösung der Komponenten zunächst gallertigen, schmutzigweißen bis violetten Niederschläge werden nach dem Waschen auf Ton getrocknet. Die Produkte zersetzen sich bei etwa 200°.

Fügt man zu 1 Mol p-Phenylendiamin nicht mehr als $^1/_2$ Mol Zinnchlorid, so erhält man Substanzen, die sich mehr der Zusammensetzung mit dem Verhältnis 1 : 2 nähern:

I. 0,4143 g Subst.: 0,1360 g SnO_2. — II. 0,2944 g Subst.: 0,1006 g SnO_2.

$2C_6H_4(NH_2)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 24,89	
	Gef. „ 25,85,	26,29.

Wenn man dagegen umgekehrt 1 Mol Zinnchlorid mit etwas weniger als 1 Mol p-Phenylendiamin versetzt, so nähert sich die Zusammensetzung der Substanzen mehr dem Verhältnis aus gleichen Molekülen der Bestandteile. Sie sind im allgemeinen etwas dunkler als die vorhergehenden, häufig gelb bis braun.

I. 0,3533 g Subst : 0,1282 g SnO_2. — II. 0,3504 g Subst.: 0,1343 g SnO_2, 0,5229 g AgCl.

$C_6H_4(NH_2)_2$, $SnCl_4$	Ber. Sn 32,19		Cl 38,47
	Gef. „ 28,58,	30,26	„ — 36,90.

Digitized by Google

p-Phenylendiamin und Zinntetrabromid.

Es gelingt hier viel leichter, Substanzen zu erhalten, die in ihrer Zusammensetzung den beiden Grenzwerten nahekommen. Die Verbindungen sind dunkler als die analogen Zinnchloridverbindungen. Sie zersetzen sich bei etwa 180°.

Die aus 1 Mol Zinnbromid und 2 Molen Diamin dargestellten Substanzen sind hellbraun.

0,4323 g Subst.: 0,0968 g SnO_2.

$2C_6H_4(NH_2)_2$, $SnBr_4$ Ber. Sn 18,13 Gef. Sn 17,64.

Die Produkte mit gleichem Molverhältnis der Komponenten haben einen violetten Farbton.

0,5765 g Subst.: 0,1504 g SnO_2.

$C_6H_4(NH_2)_2$, $SnBr_4$ Ber. Sn 21,72 Gef. Sn 21,03.

Benzidin-Zinntetrachlorid.

Man fügt eine Lösung von 0,9 g Benzidin in Chloroform allmählich zu einer solchen von 1,3 g Zinnchlorid. Violettstichig-weißes Pulver, das in indifferenten Mitteln unlöslich ist und von Wasser unter Abscheidung von Benzidin zersetzt wird. Bei 200° wird die Substanz dunkel, bei 100° kann sie ohne weiteres getrocknet werden.

0,3200 g Subst.: 0,1063 g SnO_2.

$C_{12}H_8(NH_2)_2$, $SnCl_4$ Ber. Sn 26,68 Gef. Sn 26,16.

Di-Benzidin-Zinntetrachlorid.

Zur Lösung von 2 Molen Benzidin in Chloroform fügt man 1 Mol Zinnchlorid. Grauweißes, amorphes Pulver, das erst bei 220° langsam zersetzt wird.

0,4323 g Subst.: 0,1038 g SnO_2.

$2C_{12}H_8(NH_2)_2$, $SnCl_4$ Ber. Sn 18,85 Gef. Sn 18,93.

Verbindungen der Zinnhalogenide mit Aminosäureestern.

Di-o-Aminobenzoesäureäthylester-Zinntetrachlorid.

Diese Verbindung entsteht stets aus den Komponenten, auch wenn man mehr als die äquimolekulare Menge Zinnchlorid anwendet. Am besten verfährt man in folgender Weise: man versetzt eine Lösung von 3,2 g (2 Mol) Ester in 10 ccm Chloro-

Digitized by Google

form mit einer Lösung von 2,5 g (1 Mol) Zinnchlorid in 5 ccm Chloroform. Das Additionsprodukt scheidet sich allmählich als farbloses, feinkrystallinisches Pulver ab, das in seiner Beständigkeit den anderen Additionsprodukten mit Aminen gleicht. Aus Nitrobenzol läßt sich die Verbindung gut umkrystallisieren; sie scheidet sich daraus in mikroskopisch feinen, gebüschelten Nadeln ab. Bei 180° tritt Zersetzung der Substanz ein.

0,5519 g Subst.: 0,1454 g SnO_2.

$2C_6H_4\overset{COOH_2H_5}{\underset{NH_2}{}}, SnCl_4$ Ber. Sn 20,10 Gef. Sn 20,75.

Di-o-Aminobenzoesäureäthylester-Zinntetrabromid.

Die Darstellung erfolgt wie bei der Zinnchloridverbindung aus der chloroformischen Lösung der Komponenten. Die Krystallisation beginnt nach einigen Minuten. Blaßgelbes, krystallinisches Pulver, das an feuchter Luft merklich zersetzt wird. In Nitrobenzol ist die Substanz gut löslich und krystallisiert daraus in sehr feinen, gebüschelten Nadeln. Bei 150° tritt Zersetzung ein. — Es gelingt nicht, die Verbindung mit 2 Molekülen Ester zu erhalten.

0,5303 g Subst.: 0,0880 g SnO_2.

$2C_6H_4\overset{COOC_2H_5}{\underset{NH_2}{}}, SnBr_4$ Ber. Sn 13,68 Gef. Sn 13,08.

Di-p-Aminobenzoesäureäthylester-Zinntetrachlorid.

Das Additionsprodukt entsteht wie die beiden vorhergehenden aus der chloroformischen Lösung der Komponenten. Es stellt ein beständiges weißes Pulver dar, das aus Nitrobenzol in mikroskopisch kleinen, rechteckigen Täfelchen krystallisiert. Bei 190° beginnt es, sich zu zersetzen. — Auch hier ist es nicht möglich, die Verbindung mit gleichem Molverhältnis der Bestandteile darzustellen.

0,5795 g Subst.: 0,1520 g SnO_2.

$2C_6H_4\overset{COOC_2H_5}{\underset{NH_2}{}}, SnCl_4$ Ber. Sn 20,10 Gef. Sn 20,66.

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Über krystallisierte Acetylcellulosen. II.[1]);

von *Kurt Hess*, *Guido Schultze* und *Ernst Messmer*.

[XVI. Mitteilung[2]) über Cellulose.]

Mit 2 Tafeln.

(Eingelaufen am 13. Juli 1925.)

Das bekannte, mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure[3]) oder Chlorzink[4]) dargestellte chloroformlösliche Cellulosetriacetat haben wir in der VIII. Mitteilung[5]) mit Hilfe des Drehwertsverfahrens in Kupferamminlösung als Acetat chemisch unveränderter Cellulose nachgewiesen. In der X. Mitteilung[6]) wurde kurz über die auffallende Beobachtung berichtet, daß Triacetylcellulose aus verdünnten Tetrachloräthanlösungen in großen Krystallen auszukrystallisieren vermag.

Seit 1904[7]) sind neben diesen Cellulosetriacetaten Acetylcellulosen bekannt geworden, die statt chloroformlöslich acetonlöslich[8]) sind und die eine besondere technische Bedeutung be-

---

[1]) I. Mitteilung über krystallisierte Acetylcellusosen, vgl. Z. Ang. **37**, 999 (1924). Die Ausführung dieser Arbeiten ist durch Unterstützung der Elberfelder Farbenfabriken erleichtert worden. Wir möchten Herrn Geheimrat C. Duisberg auch an dieser Stelle herzlich danken.

[2]) XIV. Mitteilung, vgl. Koll.-Z. **36**, 260 (1925); XV. Mitteilung, Z. El. Ch. **31**, 316 (1925).

[3]) D. R. P. 118538 (Dr. Lederer, 1899); D. R. P. 159524 (Bayer u. Co. 1901).

[4]) H. Ost, Z. Ang. **19**, 999 (1906), vgl. auch Cross, Bevan u. Briggs J. Soc. Dyers and Coulourists **23**, 250 (1907); Law, Ch. Z. **32**, 365 (1908);

[5]) A. **435**, 49ff. und 138 unter II (1923).

[6]) Z. Ang. **37**, 999 (1924).

[7]) Am. Pat. 838350 (Miles); D. R. P. 252706 (Bayer u. Co. 1905); alle bei den Patenten angegebene Jahreszahlen sind Anmeldetermine.

[8]) D. h. vollkommen reversibel acetonlöslich. Auch Triacetate sind mehr oder weniger acetonlöslich, nach unseren Erfahrungen auch dann, wenn sie *keine* Hydrolysenprodukte enthalten (vgl. dagegen Ost, Z. Ang. **32**, 82 [1919]). Destilliert man aber von derartigen Lösungen das Aceton

Digitized by Google

kommen haben (Cellite der Elberfelder Farbenfabriken[1]). Diese Acetylcellulosen werden aus primär gebildetem Cellulosetriacetat infolge einer Nachbehandlung mit Schwefelsäure-Eisessig oder anderen Katalysatoren[2]) erhalten.

Nach den Untersuchungen von H. Ost[3]) findet bei dieser Umwandlung eine teilweise Verseifung der Acetylgruppen des Triacetates statt. Nach Ost schwankt der Acetylgehalt derartiger Acetylcellulosen zwischen 50,9 und 57,6 Proc. Essigsäure. Die in Frage stehende Acetonlöslichkeit ist danach nicht an einen bestimmten Acetylgehalt gebunden. Ost hat ferner im Laufe seiner umfassenden Untersuchungen über Acetylcellulose wiederholt hervorgehoben[4]), daß sich alle Acetylcellulosen von chemisch abgebauter Cellulose ableiten, und es ist deshalb nach Ost anzunehmen, daß die acetonlöslichen Acetylcellulosen zumal infolge der tagelangen Behandlung mit Schwefelsäure–Eisessig auch Hydrolysenprodukte der Cellulose sind oder solche enthalten.

Von der Menge der Hydrolysenprodukte hängt die Beurteilung der Frage ab, ob es sich in diesen Präparaten um Mischungen von Cellulosetriacetat mit einem oder mehreren isomeren Cellulosediacetaten oder mit noch weniger acetylenthaltender Cellulose handelt.

Die Auffassung, daß Hydrolysenprodukte der Cellulose für die Eigenart der fraglichen Acetate eine nennenswerte Rolle spielen, ließ sich ebenso wie früher bei den Cellulosetriacetaten auch hier leicht mit Hilfe der Drehwertskurven der Verseifungsprodukte ausschließen. Wohl erleidet die Cellulose bzw. Triacetat während der Acetylierung bzw. der nachfolgenden Verseifung mit Schwefelsäure–Eisessig eine teilweise Acetolyse

---

ab, oder fällt man den gelösten Anteil des Triacetates mit Äther u. a. aus, so löst sich dieser Anteil erneut wieder nur zu einem bestimmten Bruchteil in Aceton. Es handelt sich also auch bei den intakten Triacetaten um eine andere Art der Acetonlöslichkeit als bei den spielend und reversibel löslichen Acetaten nach Miles und Bayer u. Co.

[1]) A. Eichengrün, Z. Ang. 20, 922 (1907); 21, 1730 (1908).

[2]) Literatur siehe bei Ost, Z. Ang. 32, 83 (1919).

[3]) Z. Ang. 32, 66 (1919), besonders S. 82.

[4]) H. Ost, Z. Ang. 19, 993, 997 (1906); H. Ost u. T. Katayama, Z. Ang. 25, 1468 (1912); H. Ost, Z. Ang. 32, 67, 89 u. a. (1919).

Digitized by Google

bzw. Hydrolyse, aber die Abbauprodukte lassen sich abtrennen; wir haben Glucose und Cellobiose nachgewiesen. Acetate chemisch unveränderter Cellulose bleiben zurück, die ihre Löslichkeit durch Aceton beibehalten und deren Verseifungsprodukte in Kupferlösung die Drehwertskurven der reinsten Baumwollcellulosen geben.

Zur Beurteilung der Frage, ob in diesen Präparaten Mischungen von Triacetylcellulose mit einer oder mehreren (isomeren) minderacetylierten Acetylcellulosen vorliegen, war Reinigung durch Umfällen geboten. Wir benutzten hierzu einerseits eine 50-proc. Mischung von Benzol–Alkohol, die bereits für diesen Zweck in dem Patent von A. Eichengrün[1]) vorgeschlagen worden ist, andererseits ebenso erfolgreich Essigester. Die erzielte Reinigung der Präparate verfolgten wir einerseits durch ihre Acetylzahl, andererseits durch die Drehwertskurven ihrer Verseifungsprodukte in Kupferamminlösungen. Hierbei haben wir den von Ost beobachteten schwankenden Acetylgehalt der Rohpräparate (50,9 bis 57,6 Proc. Essigsäure) auf den recht regelmäßig auftretenden Gehalt von etwa 51 bis 53 Proc. Essigsäure eingeengt. Darüber hinaus ist uns eine Verminderung auf 48,8 Proc. d. i. der eines Diacetates nicht gelungen. Da derartige Präparate nach der Verseifung die mit reinen Baumwollpräparaten identischen Drehwertskurven zeigen, so müssen wir annehmen, daß der höhere Acetylgehalt nicht von acetylreichen Abbauprodukten herrührt, sondern von echtem Cellulosetriacetat. Ein Gemisch 80 Proc. Diacetat und 20 Proc. Triacetat würde 51,9 Proc. Essigsäure haben.[2])

Daß in derartigen Präparaten der minderacetylierte Anteil nicht ein einheitliches Diacetat, sondern möglicherweise verschiedene und zwar die beiden isomeren Diacetate sind, geht offenbar aus der Beobachtung hervor, daß Präparate mit gleichem Acetylgehalt aber verschiedener Darstellung verschiedene Drehwerte in Chloroform–Alkohol (9 + 1) haben (vgl. Tabelle S. 276). Die Identität der Drehwerte nach der Acetylierung zu Triacetat lehrt, daß diese Drehwertsverschiedenheit vor der Nach-

[1]) D. R. P. 254 385 (1909).

[2]) Ein von C_{12} sich ableitendes Pentaacetat würde bereits 56 Proc. Essigsäure haben.

Digitized by Google

acetylierung tatsächlich durch ein verschiedenes Mengenverhältnis isomerer Diester verursacht ist.[1])

Diese Präparate haben nun ein besonderes Interesse bekommen, weil sie ebenfalls unter gewissen Umständen krystallisieren. Aus heißen Lösungen von Benzol–Alkohol sowie Essigester erscheinen sie meist in Form eines längsgerichteten Maschenwerkes feinster langer Fäden, die aus dünnen Krystallnadeln bestehen, oft auch in Form diskreter gut ausgebildeter und dann oft fächerförmig angeordneter Nadeln (vgl. Taf. I und II, Fig. 3, 4, 5, 6 und 11, S. 284). Die Krystalle sind als solche meist nur im Polarisationsmikroskop erkennbar (Vergrößerung 1:62), sie löschen in Richtung der Längsachse negativ aus. Wir haben durchaus den Eindruck, daß die Präparate durchkrystallisiert sind, sie lassen wenigstens amorphe Massen im Polarisationsmikroskop nicht erkennen (weitere Einzelheiten vgl. S. 284). Besondere Beachtung verdient, daß diese Krystalle nur in Berührung mit dem Lösungsmittel existenzfähig sind und daß sie nach dem Abdunsten des Lösungsmittels zu einer offenbar amorphen, zu staubigem Pulver verreibbaren weißen Masse zusammenschrumpfen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels erkennt man Formen, die günstigenfalls nur noch andeutungsweise die äußeren Umrisse der ursprünglichen Krystalle haben, indessen nachweislich (Polarisationsmikroskop) Krystalle nicht mehr sind.

Der auffallende Krystallcharakter unserer Präparate ist also an die Gegenwart des Lösungsmittels gebunden. Berücksichtigt man den bereits qualitativ unverkennbar gequollenen Zustand des krystallisierten Materials in Benzol–Alkohol, Essigester und auch Chloroform, so kommt man zu der Auffassung, daß es sich hier um einen neuen Vertreter der bisher nur unvollkommen erforschten und dem Umfang nach bisher noch kleinen Gruppe *quellbarer Krystalle* handelt.[2])

Der beobachtete Krystallcharakter ist dem unserer Cellulosetriacetatkrystalle ähnlich. Diese unterscheiden sich indessen

[1]) Es könnte sich auch um die Anwesenheit von Monoacetylcellulose und entsprechend mehr Triacetylcellulose handeln. Wir halten dies indessen aus Löslichkeitsgründen für nicht wahrscheinlich.

[2]) Vgl. hierzu H. Freundlich, Capillarchemie, 2. Aufl., 998ff. (1922); J. R. Katz, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. III, S. 323ff. (1924).

Digitized by Google

durch ihre auffallende Größe und Regelmäßigkeit[1]) — wir haben Krystallexemplare, die bis zu 2 cm lang sind, gezüchtet — durch den Sinn der Doppelbrechung, der hier in Richtung der Längsachse positiv ist, sowie in dem auffallenden Verhalten nach dem Abdunsten des Lösungsmittels (Tetrachloräthan) in neue Krystallformen (Makroformen, bei Vergrößerung 1:62 im Polarisationsmikroskop vorzüglich erkennbar) überzugehen, wobei sich der metastabile Zustand der mit dem Lösungsmittel gequollenen Krystalle u. d. M. gut verfolgen läßt.

Auch die Krystalle des Triacetates sind mit dem Lösungsmittel offenbar in einem gequollenen Zustand, so daß auch diese zu der angegebenen Krystallgruppe gehören.

Das röntgenographische Verhalten unserer Krystalle hat Herr J. R. Katz untersucht. Weder die Diacetatpräparate, noch die prächtig ausgebildeten Formen des Cellulosetriacetates[2]) geben Linienröntgenspektren[3]), wie sie gewöhnliche Krystalle zeigen. Für die eingehende Diskussion dieses wichtigen Befundes verweisen wir auf die demnächst erscheinende Schrift von J. R. Katz.[4]) Wir heben hier hervor, daß in ähnlicher Weise die Röntgenmethode auch bei den gut ausgebildeten Formen krystallisierten Eiweißes[5]) versagt hat[6]) und daß unsere Krystalle vielleicht dem Typus nach mit diesen Eiweißpräparaten verwandt sind. Nach Katz sind infolge Aufnahme von Quellungsmittel die einzelnen Moleküle im Gitter möglicherweise so weit auseinandergerückt, daß eine gewisse Unregelmäßigkeit des Gitters entsteht, obwohl äußerlich noch gut ausgebildete Flächen und Winkel zur Ausbildung kommen. Es ist ja bei der für Unregelmäßigkeiten viel empfindlicheren Lauemethode eine altbekannte Tatsache, daß äußerlich schön ausgebildete Krystalle

[1]) Vgl. hierzu Hess und Schultze, Über krystallisierte Acetylcellulosen, Naturwissenschaften, Heft der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft 1925 (im Druck).

[2]) Vgl. Abbildung, Z. Ang. 37, 999 (1924).

[3]) Alle Röntgenaufnahmen geschahen im monochromatischen Röntgenlicht.

[4]) J. R. Katz, in Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. IV (in Druck).

[5]) A. Wichmann, H. 27, 575 (1899); weitere Literatur s. bei Katz a. a. O. S. 324.

[6]) J. R. Katz, Ph. Z. 25, 663 (1924).

Digitized by Google

dennoch kein regelmäßiges Röntgenspektrum geben können.[1]) So scheint also die Ausbildung eines Linienröntgenogramms ein empfindlicheres Anzeichen für einen noch genügend regelmäßigen Gitterbau zu sein, als die Ausbildung äußerer Krystallformen.

Die nachweisliche heterogene Verteilung der Estergruppe in den teilweise verseiften Präparaten acetonlöslicher Cellulosepräparate stört also grundsätzlich nicht das Krystallisationsvermögen. Für das Krystallisationsphänomen scheint also die Einheitlichkeit des Materials in bezug auf die Stellung der Estergruppen weniger bedeutungsvoll[2]) zu sein, als die durch den Mindergehalt an Acetyl bedingte Löslichkeit in gewissen Lösungsmedien. Hier scheint es der hohe Temperaturkoeffizient der Löslichkeit zu sein, der beim *langsamen* Abkühlen der Lösungen die spontane Ordnung der Cellulosemoleküle zu einwandfrei erkennbaren Krystallformen vermittelt.

Wenn daher auch die Abscheidung eines in bezug auf die Acetylgruppen einheitlichen Diacetates nicht geglückt ist, so wird der Nachweis spontaner Krystallisationsfähigkeit auch derartiger Präparate für die Beurteilung der Cellulose selbst nicht weniger wichtig als der Nachweis, daß auch bezüglich der Estergruppen einheitliches Triacetat zu krystallisieren vermag. Die Krystallisation von Triacetat ist wegen der Löslichkeitsverhältnisse umständlicher und mit größeren Schwierigkeiten verbunden, so daß uns für eingehende präparative Untersuchungen die notwendigen größeren Mengen hieran noch nicht zur Verfügung stehen. Die minderacetylierten Präparate sind in krystallisierter Form in einer für präparative Zwecke ausreichenden Menge unschwer darzustellen. Wir haben daher trotz der erörterten Einschränkung gewisse Fragen zunächst an diesen Präparaten geprüft. Wir werden entsprechende Versuche wiederholen, wenn genügende Mengen krystallisierten Triacetates zur Hand sind.

---

[1]) P. P. Ewald, Krystalle und Röntgenstrahlen. Springer, 1923, S. 141.

[2]) Wir möchten darauf hinweisen, daß die unlängst aufgefundene krystallisierte Acetylisocellobiose [A. **443**, 103 (1925)] auch bereits gut krystallisierte Präparate lieferte, wenn der Acetylgehalt noch 2 bis 3 Proc. gegenüber dem für Octacetylisocellobiose berechneten zurückblieb, sofern diese Präparate nur von Nichtisocellobiose-Anteilen genügend befreit waren. Die Präparate von Isocellobioseacetat zeigen in mancherlei Hinsicht Ähnlichkeit mit den Celluloseacetaten, worauf wir zurückkommen.

Digitized by Google

Zunächst sei das Ergebnis hervorgehoben, daß die krystallisierten Acetate tatsächlich chemisch intakter Cellulose entsprechen. Die Möglichkeit, daß es sich um chemische Abbauprodukte handelt, haben wir durch die Aufnahme der Drehwertskurven der Verseifungsprodukte dieser Präparate ausgeschlossen. Die Drehwertskurven stimmen praktisch vollständig mit denen *reiner* natürlicher Fasercellulosen überein! (Vgl. folgende Abhandlung.)

Dieser Befund ist wichtig, denn er beweist, und wie wir glauben hervorheben zu können, zum erstenmal, daß Cellulose in Form ihrer Acetate aus Lösungen *spontan* in einwandfreien Krystallformen sich anzuordnen vermag. Alle bisher an Cellulose und ihren Derivaten erfolgten Krystalluntersuchungen haben sich entweder auf natürliche Fasern bezogen oder auf umgefällte Präparate zum Teil in Pulverform, zum Teil nach mechanischer Behandlung in Form von Kunstfasern. Bekanntlich zeigen diese Formen der Cellulose im Polarisationsmikroskop Doppelbrechung, sowie Interferenzen im Röntgenlicht. Man ist aber unsicher geworden[1]), ob diese Erscheinungen auf ein echtes Krystalisationsvermögen der Cellulose zurückzuführen ist oder auf Wachstumsregelmäßigkeiten infolge der langsamen Ablagerung beim Aufbau der Zellwände. Diese Regelmäßigkeit braucht auch nach dem Umfällen bzw. nach dem Umsatz in fester Form infolge der kolloid-permutoiden Natur der Cellulose[2]) nicht völlig gestört worden zu sein. Der Nachweis, daß die krystallisierten Präparate chemisch intakter Cellulose entsprechen, beweist nun, daß die Cellulose unabhängig vom natürlichen Wachstum in Form unmittelbarer Derivate makroskopisch zu krystallisieren vermag.

Unter den möglichen Erklärungen dafür, daß krystallographisch scheinbar gut ausgebildete Eiweißkrystalle *kein* Linienröntgenogramm geben, führt H. Freundlich[3]) in seinem bekannten Lehrbuch auch die an, daß diese Substanzen „vielleicht isomorphe Gemische mehrerer nahe verwandter Stoffe sind, in denen die verschiedenen Größen der Bausteine, oder Unterschiede im Quellungsgrad, Verzerrungen der Netzebenen be-

[1]) Vgl. hier besonders J. R. Katz, a. a. O., S. 362.
[2]) Hess, Naturw. 12, 850 (1924).
[3]) Nur chemische Verschiedenheit interessiert hier.

Digitized by Google

dingen, so daß keine regelmäßige Interferenz zustande kommt". Bei den krystallisierten Eiweißkörpern ist man bisher noch nicht in der Lage, die Frage zu entscheiden, ob es sich hier vielleicht um ein derartiges isomorphes Gemisch und zwar *chemisch*[1]) verschiedener Stoffe handelt. Im Falle der krystallisierten Acetylcellulose liegt es für die acetonlöslichen Präparate nahe, an ein derartiges Gemisch von Cellulose-di- und -triacetat zu denken, wenn uns nicht auch gleichzeitig der Nachweis gelungen wäre, daß einheitliches Triacetat und zwar besonders schön krystallisiert.[2]) Die Eigentümlichkeit der Röntgenanomalie der acetonlöslichen Präparate ist also wohl nicht durch die Bildung eines isomorphen Gemisches von Di- und Triacetat zu erklären.

Man könnte nun daran denken, daß die Cellulose selbst aus mehreren Stoffen besteht, und dies haben wir zu prüfen versucht. Infolge der nachgewiesenen Eigenart der Krystalle ist die Möglichkeit, diese Präparate auf Grund des Krystallisationsvermögens zur Prüfung auf die chemische Einheitlichkeit der Cellulose mit der gleichen Sicherheit wie bei normalkrystallinen Stoffen heranzuziehen, nicht ohne weiteres gegeben. Die Kontrolle durch den Schmelzpunkt entfällt hier. Bei den bisher nur geringen Erfahrungen über quellbar-krystalline Stoffe ist es überdies noch ungewiß, ob hier die fraktionierte Krystallisation grundsätzlich Aussicht auf einen Trennungserfolg bieten kann. Da wir indessen hier zum erstenmal über die Möglichkeit verfügen, Präparate quellbarer Krystalle chemisch exakt zu charakterisieren, nämlich im vorliegenden Fall in Form der Verseifungsprodukte mit Hilfe unseres Drehwertsverfahrens, so haben wir trotz der vorläufigen Einschränkung durch die mögliche Bildung von Mischkrystallen die fraktionierte Krystallisation aus Alkohol–Benzol und Essigester herangezogen.

Vierzigmal unter weitgehender Aufteilung umkrystallisierte Präparate zeigen in den vollständigen Messungsreihen ihrer Verseifungsprodukte gegenüber dem Ausgangsmaterial und den verschiedenen Fraktionen *keinen* Unterschied (vgl. Tabelle S. 282).

Wir haben ferner versucht, durch fraktionierte Extraktion eine Trennung zu erreichen. Man begegnet wiederholt in den

[1]) a. a. O. S. 999.

[2]) Vgl. Hess u. Schultze, Naturwissenschaften (im Druck).

Digitized by Google

Arbeiten Osts u. a. der Auffassung, daß die sogenannten acetonlöslichen, acetylarmen Acetylcellulosen in Chloroform unlöslich seien. Dies trifft, streng genommen, nicht zu, sondern derartige Präparate geben an kaltes und warmes Chloroform stets und ziemlich gleichmäßig, wenn auch in geringen Mengen, Acetat ab. Auch unsere reinsten Präparate verhalten sich so. Hiervon haben wir Gebrauch gemacht. Im Soxleth wurden die krystallisierten Präparate mit reinstem Chloroform in der Wärme ausgezogen und die in Lösung gehenden Anteile fraktionsweise aufgefangen. Wenn auch nur geringe Mengen abgetrennt werden, so war es doch möglich, im Laufe von mehreren Wochen und Monaten entsprechende Mengen Material durch das Chloroform völlig in Lösung zu bringen. Wir machten die Beobachtung, daß alle Fraktionen wohl infolge der weitgehenden Auflockerung (vgl. hierzu S. 286) durch die Extraktion unter den unten angegebenen Umständen besonders gut ausgebildete Nadeln erkennen lassen (vgl. Taf. II, Fig. 7, 8 u. 11), daß aber nicht der geringste Unterschied im Drehwertsvermögen der Verseifungsprodukte der einzelnen Fraktionen auftritt.

Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß eine Trennung der Präparate in chemisch verschiedene Anteile nicht erfolgt, und wir möchten trotz der obigen Einschränkung[1]) die Folgerung nicht unausgesprochen lassen, daß nach den vorliegenden Ergebnissen die Möglichkeit einer *chemischen* Uneinheitlichkeit der Cellulose nur sehr gering und unwahrscheinlich ist.

Selbstverständlich ist, daß die verschiedenen natürlichen Fasern, welche Cellulose nur in mehr oder weniger weitgehendem Maße enthalten, Mischgebilde sind.[2]) Unsere Versuche und

---

[1]) Diese Einschränkung ist aber um so unwahrscheinlicher, als wir beobachtet haben, daß das Krystallisationsvermögen der Acetylcellulosen durch gewisse Fremdstoffe stark behindert wird, so daß man annehmen sollte, daß die den Krystallen zugrunde liegende Cellulose chemisch wirklich einheitlich ist. Über diese Beeinflussung hoffen wir bald näheres mitteilen zu können.

[2]) Vgl. hierzu Hess, A. 435, 121 (1923). Im besonderen zeigt die in der nachfolgenden Mitteilung festgestellte Identität der Drehwerte von mercerisierter Baumwolle mit denen von Cellulose aus krystallisierten Acetaten gegenüber den niederen Drehwerten nichtmercerisierter Baumwollen, daß mit Sicherheit in den nichtmercerisierten Baumwollpräparaten Verunreinigungen vorkommen und durch Mercerisation entfernt werden können.

Digitized by Google

Folgerungen beziehen sich nur auf die Cellulosesubstanz, deren chemisch exakte Charakterisierung durch die polarimetrische Bestimmung in Kupferlösung gegeben ist (vgl. nachfolgende Mitteilung).

Die krystallisierten Acetylcellulosen lassen erkennen, daß physikalische Eigenschaften dieser Präparate von der Dichte der Verfilzung der Krystallnädelchen abhängen. Diese Abhängigkeit äußert sich auch noch in den entsprechenden Lösungen und bei weiteren chemischen Umsetzungen, so daß man annehmen muß, daß der Größe und der Verfilzung der Krystallnadeln entsprechende Micellen in den Lösungen vorhanden sind und bei chemischen Umsetzungen erhalten bleiben.

Auch diese Beobachtung ist für das Wesen des Celluloseaufbaus wichtig; sie verknüpft die Beobachtungen von Ambronn, Möhring und Herzog über die Erhaltung der Form bei chemischen Umsetzungen an *ungelösten* Cellulosepräparaten mit der zuerst von uns nachgewiesenen Unabhängigkeit chemischer Reaktionen von der Teilchengröße *gelöster* Cellulose.[1])

Wir haben das Ergebnis dieser Arbeit benutzt, um nunmehr die verschiedensten Cellulosen nach unserem Drehwertsverfahren mit dem Präparat aus krystallisierter Acetylcellulose zu vergleichen.

Versuche.

Darstellung acetonlöslicher Acetate.

Zur Gewinnung der krystallisierten Präparate hat sich die von Ost[2]) modifizierte Vorschrift des D.R.P. 252706 besonders bewährt.

Je 25 g Baumwoll-Linters (0,04 Proc. Feuchtigkeitsgehalt[3])), die in der nachfolgenden Mitteilung durch ihre Drehwertskurven in Kupfer-

Ob hierbei theoretisch alle Spuren von Fremdsubstanzen entfernt worden sind, läßt sich nicht beurteilen. Es bleibt die Möglichkeit, daß darin noch sehr geringe Mengen enthalten sind, die sich der polarimetrischen Kontrolle entziehen, und ebensolche Mengen von Verunreinigungen könnten auch noch in unseren krystallisierten Acetaten vorhanden sein.

[1]) Vgl. Hess, A. 435, 122 (1923); Naturwissenschaften 12, 1152 (1924).

[2]) Ost, Z. Ang. 32, 69 u. 83 (1919).

[3]) Alle Baumwollproben wurden im heizbaren Vakuumexsiccator (80/85°) über P_2O_5 getrocknet und der Feuchtigkeitsgehalt dann durch eine CH-Bestimmung ermittelt.

Digitized by Google

Nummer	I. Acetylierung			II. Verseifung							III. Reinigung		IV. Reacetylierung mit $ZnCl_2$	
	Behandlung	Proc. Essigsäure	Proc. Schwefelsäure	Behandlung	Rohausbeute in g	Proc. Essigsäure	Acetonlöslicher Anteil in g	Proc. Essigsäure	Proc. Schwefelsäure	$[\alpha]_D$ Chloroform-Alkohol	Proc. Essigsäure	$[\alpha]_D$ Chloroform-Alkohol	Proc. Essigsäure ber. für Triacetal 62,53 Proc.	$[\alpha]_D$ Chloroform
1	2h bei 65°	62,02	0,66	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	8h „ 65°	64,72	0,0	12h bei 53–54°	32,0	54,28	31,4	55,38	0,0	$]^{18}=+3,14$	53,15	$]^{18}=-3,14$	62,71	$]^{24}-19,97$
2a	8h „ 65°	64,76	0,0	12h „ 50°	30,0	52,81	26,4	51,47	0,0	„ $=-2,02$	51,57	„ $=-7,89$	62,69	$]^{17}-19,86$
3	24h „ 16°	—	—	24h „ 16°	33,0	53,58	29,4	56,60	0,0	„ $=-6,89$	53,53	„ $=-4,67$	62,18	$]^{17}-19,05$
3a	24h „ 16°	—	—	3 Tge. „ 16°	35,0	56,14	27,3	52,70	0,0	„ $=-11,34$	53,78	„ $=-4,92$	—	—
3b	24h „ 16°	59,34	3,10	6 „ „ 16°	34,0	45,08	28,4	51,96	0,08	„ $=+2,08$	53,86	„ $=-8,75$	62,71	$]^{20}-19,79$
4	48h „ 16°	—	—	2 „ „ 16°	33,0	48,39	28,7	54,35	0,0	$]^{20}=-2,49$	52,62	„ $=-2,06$	62,53	$]^{14}-19,96$
4a	48h „ 16°	63,55	0,11	6 „ „ 16°	34,0	46,63	28,6	51,27	0,10	$]^{18}=+8,56$	52,14	„ $=-1,79$	62,76	$]^{20}-19,94$

Digitized by Google

amminlösung genau charakterisiert sind, wurden mit 100 ccm Eisessig (99,9 Proc. Essigsäuregehalt), 60 ccm Essigsäureanhydrid (etwa 100-proc.) und 2,5 g 95-proc. Schwefelsäure jeweils unter den in der Tabelle gegebenen Bedingungen acetyliert und dann je mit 5 ccm Eisessig, 4,5 ccm Wasser und 0,5 g Schwefelsäuremonohydrat wie in der Tabelle angegeben, behandelt.

Die Eigenschaften der erhaltenen Präparate (Essigsäuregehalt, Schwefelsäuregehalt, Drehwert des acetonlöslichen Anteiles in Chloroform–Alkohol (9 + 1)) gehen ebenfalls aus vorstehender Tabelle hervor.

Wie die Drehwerte in Chloroform–Alkohol, übrigens weitgehend übereinstimmend mit den Angaben Osts, zeigen, sind die acetonlöslichen Produkte noch keineswegs chemisch einheitlich. So enthalten sie denn auch Glucose- und Cellobioseacetate. Man findet diese Zucker leicht in den methylalkoholischen Laugen der Verseifungsansätze.

20 g acetonlösliches Acetat wurden mit 200 ccm 2 n-methylalkoholischem Natriumhydroxyd verseift und die Lauge nach dem Ansäuern mit Essigsäure im Vakuum eingeengt und zur Abscheidung der Zucker in Form der Osazone in üblicher Weise mit Phenylhydrazin behandelt. Glucosazon scheidet sich aus heißem Methylalkohol in der bekannten Krystallform ab (Schmelzp. 203°, Mischprobe 204°; N gef. 15,82, ber. 15,64), während Cellobiosazon aus der Mutterlauge auf Zusatz von Wasser abgeschieden wird (Umlösen aus wenig 50-proc. Methylalkohol, Schmelzp. 196°, Mischprobe 195/196°; N gef. 11,37 Proc., ber. 10,78 Proc.).

In den Arbeiten von Ost findet sich die Anschauung, die auch in die referierende Literatur[1]) übergegangen ist, daß die Bildung minderacetylierter Celluloseacetate aus Triacetat unter Vermittlung von Sulfoacetaten erfolge. Wir glauben nicht, daß diese Ansicht zutrifft. Der Schwefelsäuregehalt vorzeitig unterbrochener Verseifungsansätze ist nur gering gegenüber denen eines Cellulosesulfodiacetates (ber. 30,1 Proc. Schwefelsäure). Wir sind der Ansicht, daß die Schwefelsäure für den Verseifungsvorgang nur eine katalytische Bedeutung hat, was daraus hervorgeht, daß Triacetate, denen von der Darstellung her geringe Mengen (unter 0,5 Proc. Schwefelsäure) anhaften, bereits durch Erhitzen in 95-proc. Essigsäure (franz. Pat. 455117) partiell verseift werden; und aus einer Bemerkung von Ost selber, wonach acetonlösliche Cellulosen durch Erhitzen von mit Chlorzink hergestelltem Triacetat mit 95-proc. Essigsäure hervorgehen sollen, kann man folgern, daß für die Verseifung

[1]) H. Ost, Z. Ang. 32, 89 (1919).

Digitized by Google

selbst diese geringen Mengen nicht erforderlich sind, wenn, was von Ost[1]) leider nicht angegeben wird, die aus Chlorzinkacetat gewonnenen Präparate eine wesentliche Verseifung erfahren haben.

Von besonderer Bedeutung scheint uns auch hier der Hinweis zu sein, daß die Geschwindigkeit der primär erfolgenden Acetylierung zum Triacetat auffallend von der Art der verwendeten Cellulose abhängt. In der nachfolgenden Abhandlung wird wiederholt auf die Verschiedenheit der Geschwindigkeit des chemischen Angriffes auf Cellulosepräparate Bezug genommen. Diese Eigentümlichkeit gilt ganz besonders für die in Frage stehenden Veresterungen. Es mag dies den Fachleuten durchaus nicht unbekannt sein. Wir heben diese Beobachtung deshalb besonders hier hervor, weil mit Hilfe unseres polarimetrischen Verfahrens (vgl. nachfolgende Abhandlung) für diese Eigentümlichkeit chemische Ursachen exakt ausgeschlossen werden konnten. Wir bemerken, daß so auch mercerisierte Baumwolle wesentlich schwerer angegriffen wird. Dies ist von Interesse, weil es wiederum gegen die immer wieder auftauchende Ansicht[2]) spricht, daß durch die Mercerisation der Cellulose „Depolymerisation" erfolgt sein könnte. „Depolymerisation" sollte den chemischen Angriff wohl eher erleichtern. Vergleiche auch unseren Befund[3]), wonach mercerisierte Baumwolle in Kupferamminlösung schwerer(!) löslich ist als nichtmercerisierte.

Zum Vergleich wurden im Thermostaten von 16° 25 g Cellulosepräparat wie oben behandelt und die verschiedenen Zeiten, nach denen die Reaktion vollendet ist, bestimmt:

Cellulosepräparat	Reaktionsdauer[4])
Baumwolle (Kahlbaum „entfettet")[5]) . .	$1\frac{1}{4}^{h}$
Linters I[6])	16^{h}
Linters II[7])	2^{h}
Linters I (mercerisiert)[8])	nach 48^{h} erst zu 74,6 Proc. gelöst

[1]) E. Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie S. 54 (1923).

[2]) Vgl. z. B. J. R. Katz, Cellulosechemie 6, 39 (1925).

[3]) Hess u. Mitarbeiter, nachfolgende Arbeit S. 299.

[4]) Beurteilt nach der völligen Auflösung der Faser.

[5]) Charakterisiert durch Drehwertskurve in Fig. 3, Kurve 1.

[6]) Charakterisiert durch Drehwertskurve in Fig. 3, Kurve 3.

[7]) Dieses Präparat war uns von derselben Firma, von der wir Linters I bezogen hatten, zu einer anderen Zeit geliefert worden.

[8]) Charakterisiert durch Drehwertskurve in Fig. 3, Kurve 4.

Digitized by Google

Aber der Einfluß z. B. der Mercerisation geht noch weiter: auch die *Lösungen* von Triacetat aus mercerisierter Baumwolle und solche des gleichen aber nichtmercerisierten Materials unterscheiden sich in den Geschwindigkeiten ihrer chemischen Umsetzung. Die Verseifung zu Diacetatpräparaten geht bei *Lösungen* von Triacetat aus mercerisierter Baumwolle vergleichsweise wesentlich langsamer vor sich:

Ausgangsmaterial	Acetylierung	Verseifung	Acetonlöslichkeit	Proc. Essigsäure
mercerisierter Baumwollinters	wie Tab. S. 276 unter I Nr. 4	4 Tge. bei 16°	unecht	59,34
ebenso	ebenso	ebenso	„	61,37
Baumwollinters	wie Tab. S. 276 unter I Nr. 3a	3 Tge. bei 16°	echt	52,70
ebenso	wie Tab. S. 276 unter I Nr. 4	2 Tge. bei 16°	„	54,35

Die Veränderung des physikalischen Zustandes der Baumwolle infolge Mercerisation bleibt offenbar auch in den kolloiden Teilchen gelöster Acetate erhalten. Dieses steht in völliger Parallele zu unseren Beobachtungen über den Lösungszustand verschiedener Krystallfraktionen acetonlöslicher Acetylcellulosen (vgl. S. 283 und 286).

Reinigung der Rohacetate.

Die Rohpräparate werden zur Reinigung aus der zehnfachen Menge einer Mischung von Benzol und Alkohol[1]) bei 65—70° innerhalb von 2 Stunden gelöst, heiß abgenutscht und dann allmählich abkühlen gelassen. Es ist wesentlich, daß das Abkühlen langsam geschieht, am besten durch freies Aufhängen der Gefäße unter Schutz vor Zugluft. 20 mal in dieser Weise umgefällte Präparate zeigen die in der Tabelle auf S. 276 unter III angegebenen Eigenschaften. Bezüglich der Krystallisation derartiger Präparate vgl. S. 284.

Fraktionierungsversuche.

a) *Durch Krystallisation.*

Wir haben Präparate dieser Reinheitsstufe systematisch fraktioniert umkrystallisiert. Dies gibt nachfolgende Tabelle wieder. Hierin enthält

[1]) D.R.P. 254385 (Dr. Eichengrün, 1909).

Digitized by Google

I Nr. der Umfällung	II Substanz g	III erwärmt auf	IV abgekühlt auf	V abgegossene Lösung ccm	VI aus Lösung (V) bei Raumtemperatur auskrystallisierter Anteil, getrocknet	I Nr. der Umfällung	II Substanz g	III erwärmt auf	IV abgekühlt auf	V abgegossene Lösung ccm	VI. aus Lösung (V)
1	50,0	65°	30°	300	1,55	21	20,95	70°	45°	210	0,40
2	48,45	„	„	495	2,10	22	20,55	„	„	200	0,35
3	46,35	„	„	480	0,60	23	20,20	„	„	180	0,25
4	45,70	„	„	465	0,65	24	19,95	„	„	185	0,25
5	45,05	„	„	460	0,45	25	19,70	„	„	185	0,20
6	44,60	70°	35°	420	2,65	26	19,50	„	50°	190	2,40
7	41,95	„	„	425	5,40	27	17,10	„	„	190	2,20
8	36,55	„	„	400	2,90	28	14,90	„	„	180	1,35
9	33,65	„	„	300	2,60	29	13,55	„	„	135	1,30
10	31,05	„	„	260	1,70	30	12,25	„	„	120	0,65
11	29,35	„	„	300	1,85	31	11,60	„	„	110	0,70
12	27,50	„	„	280	1,10	32	10,90	„	„	100	0,65
13	26,40	„	„	250	0,90	33	10,25	„	„	100	0,70
14	25,50	„	„	260	0,60	34	9,45	„	„	100	0,50
15	24,90	„	„	240	0,45	35	8,95	„	„	85	0,70
16	24,45	„	45°	240	1,00	36	8,25	„	„	80	0,80
17	23,85	„	„	240	0,70	37	7,45	„	„	70	0,50
18	22,85	„	„	210	0,80	38	6,95	„	„	65	0,45
19	22,15	„	„	220	0,40	39	6,50	„	„	60	0,70
20	21,35	„	„	205	0,40	40	5,80	„	„	55	0,50

Digitized by Google

Kolonne II die Menge des Ausgangsmaterials (Nr. 1), bzw. die Mengen, welche jeweils nach dem Abkühlen der durch Erwärmen auf 65° usw. (Kolonne III) erhaltenen Lösung auf 30° usw. (Kolonne IV) unlöslich ausfallen (Nr. 2—40). Die Umfällung wurde jeweils nach Aufnahme des von der vorhergehenden Umfällung verbliebenen unlöslichen Anteils in die zehnfache Menge Benzol–Alkohol (in der Tabelle nicht besonders aufgeführt) vorgenommen. Der nach dem Abkühlen auf 30° usw. in Lösung bleibende Anteil wurde dann durch nachfolgende Abkühlung auf Raumtemperatur jeweils zur Abscheidung gebracht, getrocknet und gewogen. Das Gewicht ist in Kolonne VI angegeben.

Genau die gleiche Fraktionierung wurde an einem weiteren Präparat ebensooft durchgeführt und gab dasselbe Bild.

Wir haben uns davon überzeugt, daß während der Behandlung des Acetates in warmem Benzol–Alkohol Umesterung in nennenswertem Betrage nicht stattfindet.[1]) 15 g Acetat wurden in 150 ccm Lösungsgemisch 500 Stunden auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden erhitzt. Der Acetylgehalt (51,70 Proc. Essigsäure) hat dann gegenüber dem des Ausgangsmaterials (53,05 Proc. Essigsäure) nur unbedeutend abgenommen.

Die löslichen Anteile der Fraktionen 1—15 (Kolonne VI) wurden zusammengenommen und noch einmal gemeinsam aus Benzol–Alkohol umkrystallisiert (Anteil A). Ebenso wurden die löslichen Anteile der Fraktionen 21—40 (Kolonne VI) zusammengenommen und noch einmal gemeinsam umkrystallisiert (Anteil B). Schließlich wurde der nach der 40. Fraktionierung bei 50° auskrystallisierte, also der sozusagen schwerstlösliche Anteil (Anteil C) untersucht und mit den Eigenschaften des Ausgangsmaterials verglichen:

	Proc. Essigsäure	$[\alpha]_D^{17}$ in Chloroform–Alkohol	$[\alpha]_D^{17}$ in Pyridin[2])	Viscosität der Verseifungsprodukte in Kupferlösung[3])
Anteil A . . .	52,78	− 4,03	− 22,03	$\eta^{20} = 0{,}0232$
Anteil B . . .	52,11	− 4,01	− 21,42	$\eta^{20} = 0{,}0323$
Anteil C . . .	52,68	− 3,41	− 18,93	$\eta^{20} = 0{,}0344$
Ausgangsmaterial	53,05	− 5,44	− 23,82	$\eta^{20} = 0{,}0269$

[1]) Vgl. hierzu A. Grün u. F. Wittka, Z. Ang. 34, 647 (1921).

[2]) Höchstdrehwerte, vgl. Z. Ang. 37, 998 (1924).

[3]) Vgl. hierzu folg. Mittlg. S. 326. Die Viscositäten der Acetate in Aceton sind denen der Verseifungsprodukte in Kupferlösung entsprechend: für Anteil *A* $\eta^{20} = 0{,}0083$, für Anteil *B* $\eta^{20} = 0{,}0240$, für Anteil *C* $\eta^{20} = 0{,}0284$ (5 MMole Acetat in 100 ccm).

Digitized by Google

Die Präparate wurden dann, wie früher[1]) angegeben, mit methylalkoholischem Natriumhydroxyd bei Raumtemperatur verseift [die Verseifung (Umesterung) war bereits nach 1 Stunde beendet] und die gewonnenen Cellulosen mit Hilfe des Drehwertverfahrens in Kupferamminlösung bestimmt:

In 100 ccm Lösung waren 1000 MMol NH_3 und 20 MMol NaOH; dazu kamen:

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	Anteil A $-\alpha^{24}_{beob.}$	Anteil B $-\alpha^{23,5}_{beob.}$	Anteil C $-\alpha^{23}_{beob.}$	Ausgangsmaterial $-\alpha^{23,5}_{beob.}$ [2])
4,00	1,00	0,75°	0,77°	0,76°	0,775°
4,00	2,00	1,455°	1,45°	1,45°	1,47°
4,00	3,00	2,035°	2,05°	2,045°	2,085°
4,00	3,50	2,275°	2,30°	2,285°	2,31°
4,00	4,00	2,51°	2,50°	2,505°	2,51°
4,00	4,50	2,675°	2,68°	2,67°	2,715°
4,00	5,00	2,82°	2,84°	2,81°	2,83°
3,20	4,00	2,18°	2,19°	2,175°	2,20°
3,70	4,00	2,39°	2,39°	2,36°	2,415°
4,20	4,00	2,56°	2,57°	2,55°	2,615°
4,70	4,00	2,715°	2,73°	2,715°	2,75°
5,20	4,00	2,84°	2,86°	2,82°	2,87°
6,20	4,00	3,02°	3,04°	3,01°	3,045°
7,20	4,00	3,165°	3,19°	3,15°	3,18°
9,20	4,00	3,36°	3,38°	3,35°	3,395°
11,20	4,00	3,46°	3,49°	3,45°	3,495°
13,20	4,00	3,54°	3,56°	3,54°	3,535°

Die Löslichkeit der Verseifungsprodukte der Fraktionen A, B und C in 2n-Alkali ist beschränkt. Man erkennt bei qualitativen Versuchen einen Unterschied hierin, indem das Präparat in 2n-Natronlauge am löslichsten ist, das der leichtlöslichsten Acetatfraktion entspricht.

Von den Präparaten wurden außerdem vergleichende Viscositätsbestimmungen in Kupferamminlösung (vgl. die nachfolgende Abhandlung S. 325) ausgeführt. Die Drehwertsbestimmungen in

[1]) A. **435**, 70 (1923).

[2]) Die letzte Reihe enthält interpolierte Werte einer Messungsreihe mit der Grundkonzentration 4 MMol auf 100 ccm (folgende Mitteilung S. 307) unter Berücksichtigung des Temperaturunterschiedes. Bei einer Summe des Kupfer- und Cellulosegehaltes von mehr als 13 MMol wurde der Temperatureinfluß mit 0,3 Proc., bei weniger als 8 MMol mit 0,5 Proc. und dazwischen mit 0,4 Proc. in Rechnung gesetzt.

Digitized by Google

Kupfer lehren, daß den untersuchten Fraktionen chemisch reinste Baumwollcellulose zugrunde liegt. Es ist besonders auffallend, daß trotz des gleichen Krystallbildes für alle Fraktionen einerseits Löslichkeit, andererseits Löslichkeit in 2n-Natronlauge und Viscosität der Kupferlösung ihrer Verseifungsprodukte unverkennbare Verschiedenheiten zeigen. Und zwar geht hier wiederum die größere Löslichkeit des Acetates in Benzol–Alkohol einer geringeren Viscosität seines Verseifungsproduktes in Kupferlösung usw. parallel. Die *Dichte der Verfilzung*[1]) *der Krystalle* der Acetate scheint die Ursache für diese auffallende Verschiedenheit zu sein, deren Wirkung sich bis auf die Verseifungsprodukte erstreckt.

b) *Durch Extraktion.*

50 g eines Präparates von der gleichen Reinheit wie das Ausgangsmaterial der vorangehenden Fraktionierung wurden in einem Extraktionsapparat nach Clausnitzer[2]) mit 500 ccm Chloroform je 72 Stunden heiß extrahiert. Das Extraktionsergebnis zeigt folgende Tabelle:

Nr. der Extraktion	Ausbeute an extrahierter Substanz g[3])	% Essigsäure	$[\alpha]_D^{18}$ in Chloroform-alkohol	Drehwert der Verseifungsprodukte in Kupferlösg. 4 MMol $C_6H_{10}O_5$, 10 MMol Cu
1	1,05	53,36	− 6,17	
2	0,50	—	—	1—3 3,34 bei 22°
3	1,35	—	—	
4	1,30	—	—	
5	1,30	51,42	− 5,41	
6	0,40	—	—	
7	0,50	—	—	6—9 3,39. „
8	0,65	—	—	
9	0,70	50,91	− 3,24	
10	0,80	—	—	
11	0,65	—	—	
12	0,50	—	—	11—13 3,35 „
13	0,50	51,49	− 5,77	
ungelöster Anteil	(39,6)	50,11	− 4,53	3,37 „

[1]) Vgl. S. 286. [2]) Houben-Weyl, Bd. I, S. 510 (2. Aufl.).

[3]) Die schwankende Menge extrahierter Substanz ist auf eine nicht zu vermeidende unregelmäßige Durchspülung der gequollenen Krystallmasse mit dem Extraktionsmittel zurückzuführen.

Digitized by Google

Krystallisationsversuche.

Die Krystallisationsfähigkeit von minderacetylierten Acetylcellulosen mit dem Durchschnitt eines für Diacetat sich nähernden Acetylgehaltes hängt ab: 1. von der Reinheit der Präparate in bezug auf die Gegenwart verunreinigender Zucker, 2. von der Konzentration der Lösung, 3. von der Geschwindigkeit der Abkühlung, 4. von dem Lösungsmittel.

Zu 1. Die nach der auf S. 275 angegebenen Vorschrift dargestellten Präparate müssen im allgemeinen bis zu sechsmal in der angegebenen Weise umgefällt werden, bevor sie im Polarisationsmikroskop die ersten Andeutungen von Doppelbrechung zeigen (vgl. Taf. I, Fig. 1 Vergrößerung 1:62): es treten große doppelbrechende Partien auf, die oft in diesem Stadium noch etwas undeutlicher sind als in Fig. 1.

Zu 2. Reine, oftmals umkrystallisierte, vorzügliche Krystallstruktur aufweisende Präparate lassen sich zu amorphen Abscheidungen umfällen, wenn Konzentration und Temperatur ungünstig gewählt werden. Werden z. B. krystallisierte Präparate in dem Verhältnis 1:50 in 50-proc. Mischung von Benzol–Alkohol bei 65—70° gelöst und wie üblich abgekühlt, so werden meist amorphe Ausfällungen erhalten.

Zu 3. Zur Gewinnung gut ausgebildeter Krystallformen ist die langsame Abkühlung von großer Bedeutung. Aus schnell abgekühlten Lösungen scheiden sich die Präparate zunächst nur in Form einer kompakten, mehr oder weniger amorphen Masse ab. Indessen gehen diese Präparate beim Lagern im Lösungsmittel allmählich in deutlich doppelbrechende Formen über.

Zu 4. Von großem Einfluß ist das Lösungsmittel. Gute Präparate geben aus heißem Essigester dieselben Krystallbilder wie aus einer 50-proc. Mischung von warmem Benzol–Alkohol (1:1). Ebenso entstehen diese Krystallbilder, wenn trockene Präparate (rein, vorher oft umkrystallisiert) mit Chloroform zur Quellung und unter Umständen längere Zeit sich dann selbst überlassen bleiben. Vollkommen amorphe Präparate erhält man, wenn das Verhältnis von Benzol:Alkohol nicht gewahrt bleibt. Eine warme Auflösung von 1 Tl. Substanz in 10 Teilen Benzol–Alkohol (1:1) mit 10 Tln. Benzol oder 10 Tln. Alkohol in der Wärme versetzt, scheidet beim Abkühlen nur amorphe (Polarisationsmikroskop), als kleine Kügelchen erscheinende Formen ab.

Digitized by Google

Kurt Hess, Guido Schultze und Ernst Messmer,
Über krystallisierte Acetylcellulosen.

Formen krystallisierter acetonlöslicher Celluloseacetate.

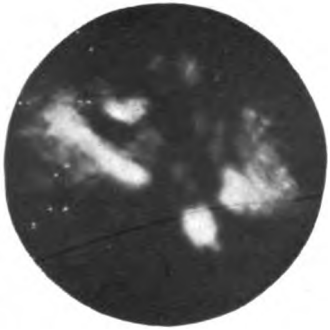


Fig. 1.



Fig. 2.

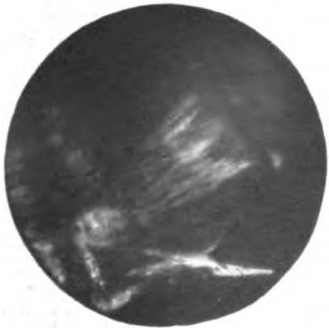


Fig. 3.



Fig. 4.

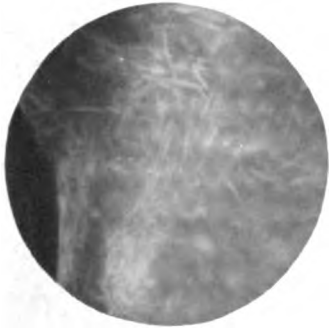


Fig. 5.

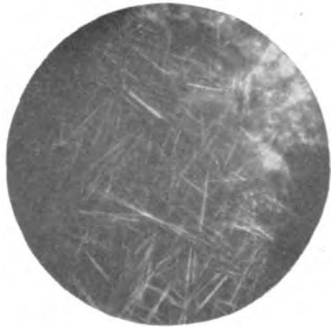


Fig. 6.

Digitized by Google

Digitized by Google

***Kurt Hess, Guido Schultze* und *Ernst Messmer*,**
Über krystallisierte Acetylcellulosen.

Formen krystallisierter, acetonlöslicher Celluloseacetate.



Fig. 7.

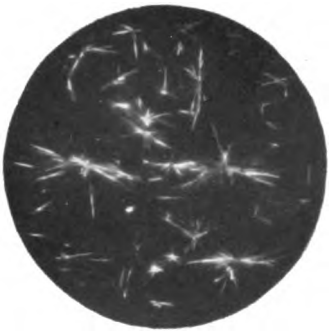


Fig. 8.



Fig. 9.

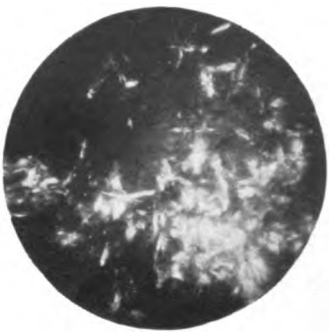


Fig. 10.

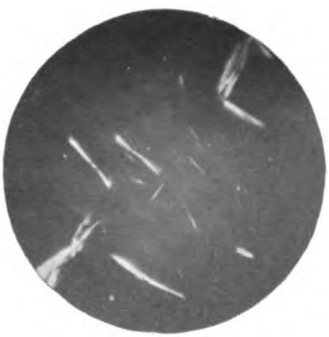


Fig. 11.

Digitized by Google

Digitized by Google

Präparate, die eine öftere Umfällung aus Benzol–Alkohol durchgemacht haben, treten in den allermeisten Fällen bereits in unter dem Polarisationsmikroskop gut als doppelbrechende Fäden erkennbare Formen auf. Fig. 3 und 4 (Vergrößerung je 1:62) geben Typen dieser Formen wieder. Fig. 3 läßt wohl hinreichend deutlich erkennen, daß diese Fäden aus dünnen Krystallnadeln bestehen, die sich durch verschiedene Schichten des Präparates durchziehen und so im Polarisationsmikroskop den Eindruck der langgestreckten gebogenen Fäden (vgl. Fig. 4) erwecken. Der Übergang von nur undeutlich erkennbaren doppelbrechenden Flecken zu diskreten Nadeln wird durch Fig. 2 wiedergegeben, an der bereits gewisse Richtungseffekte erkennbar sind.

Wir haben häufig beobachtet, daß die Ausbildung der Nadeln noch wesentlich deutlicher ist (vgl. Fig. 5 Vergrößerung 1:142) und 6 (Vergrößerung 1:288). Die Ausbildung derartiger Formen hängt von der Zeit des Abkühlens, sowie von einer nach dem Ausfällen deutlich erfolgenden Nachkrystallisation ab. Taf. II, Fig. 9 (Vergrößerung 1:62) zeigt ein Präparat, das nur undeutlich diskrete Nadeln erkennen läßt. Fig. 10[1]) (Vergrößerung 1:62) ist die gleiche Stelle desselben Objektes nach 26tägigem Liegen unter Benzol–Alkohol.

Selbstverständlich haben wir uns immer durch genaues mikroskopisches Absuchen unter dem Polarisationsmikroskop davon überzeugt, daß die untersuchten Präparate amorphe Anteile nicht erkennen lassen. Da wir für diese Untersuchungen jeweils nur sehr dünne Schnitte benutzt haben, so glauben wir sagen zu können, daß die untersuchten Präparate amorphe Anteile auch tatsächlich nicht enthalten haben. Selbstverständlich läßt sich trotz unserer eingehenden Untersuchung nicht mit Sicherheit ausschließen, daß verschiedene Krystallformen vorliegen, indessen sprechen unsere eigenen Beobachtungen, sowie die einer Reihe von Fachmineralogen bisher nicht hierfür.

Fig. 7 und 8 (Vergrößerung je 1:62) zeigen Krystallformen, wie sie meist aus den sehr verdünnten Chloroformlösungen (erhalten durch warme Extraktion und Abkühlen) durch langsames

[1]) Die unmittelbare Betrachtung am Mikroskop ergab hier ein wesentlich schöneres Bild als die Photographie wiederzugeben vermag. Dies gilt fast ausnahmslos von den Reproduktionen der Tafeln I und II.

Digitized by Google

Abdunsten nach Zusatz von etwas Methylalkohol erhalten werden. Hier haben wir die Nadeln auch deutlich mit bloßem Auge wahrnehmen können.

Um die Reproduzierbarkeit der Gewinnung schöner Krystallformen (Nadeln wie etwa Fig. 6 zeigt) einigermaßen festzulegen, haben wir eine systematische Auszählung zahlreicher Krystallisationsversuche an einem chemisch einwandfreien Präparat vorgenommen und festgestellt, daß etwa jede zwanzigste Krystallisation ein prächtiges Nadelpräparat liefert. Die Ausbildung großer Nadeln hängt von Zufälligkeiten ab, denn bei den systematischen Auszählungsversuchen erhielten wir Großnadelpräparate regellos zwischen solchen die im Polarisationsmikroskop nur feine Fäden erkennen lassen. Ein vorzüglich ausgebildetes Nadelpräparat kann bei der wiederholten Umfällung wieder Formen geben, die denen der Fig. 3 und 4 ähnlich sind, sowie umgekehrt.

Trotzdem haben wir eine gewisse Regelmäßigkeit im Auftreten größerer und gut ausgebildeter Nadeln insofern beobachtet, als die Ausbildung der größeren Formen durch die Auflockerung des Materials begünstigt wird, sei es, daß diese Auflockerung durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel (Quellungsmittel), das an sich nur geringes Lösungsvermögen besitzt, verursacht wird, oder durch oft wiederholtes Umfällen. Die Auflockerung des Materials und die Krystallausbildung gehen hier offensichtlich bis zu einem gewissen Grade parallel.

Von besonderer Bedeutung scheint die Beobachtung, die indessen noch der quantitativen Erfassung durch weitere Versuche bedarf, daß die Ausbildung der Krystalle in einem gewissen Zusammenhang mit dem Zustand entsprechender Lösungen steht, indem Präparate mit feinem und dichtmaschigem Nadelhaufwerk scheinbar schwerer in Lösung gehen und außerdem Lösungen höherer Viscosität geben als solche Präparate, die gröber geordnet sind und größere Krystalle erkennen lassen. Wir kommen hier zu der sich immer deutlicher abhebenden Auffassung, daß allgemein die physikalischen Eigenschaften von Cellulosepräparaten in erster Linie von der Anordnung geformter kleiner Teilchen abhängt[1]) und im besonderen im vorliegend untersuchten Fall von der *Dichte der Verfilzung* der spontan bei der Acetylierung und der nachfolgenden Umkrystallisierung sich bildenden u. d. M. gut zu beobachtenden Krystallnadeln.

Die Wirkung dieser durch Umkrystallisieren zu verändernden Zustände läßt sich durch chemische Umsetzungen hindurch

[1]) Hess, A. 435, 122/123 (1923).

Digitized by Google

weiter verfolgen, sofern nur hierbei die Cellulose selbst hydrolytische Aufspaltung nicht erfährt. Die Eigenschaften der Verseifungsprodukte (Quellbarkeit, Löslichkeit und Viscosität) von Acetaten verschiedener Krystallausbildung in Kupferamminlösung entsprechen dem Verhalten der Acetate selbst (vgl. S. 281). Diese Parallelität ist offenbar auf die permutoide Natur der Cellulose[1]) zurückzuführen und verdient deshalb hier unsere besondere Beachtung, weil sie sich an den spontan erzeugten Krystallformen äußert und die Bedeutung der Krystallverfilzung für den Aufbau von Cellulosepräparaten so augenfällig werden läßt. Wir versuchen, dieses Verhalten eingehender zu prüfen.

Zur Charakterisierung von Cellulosepräparaten[2]);

von *Kurt Hess, Ernst Messmer* und *Noah Ljubitsch.*

[XVII. Mitteilung[3]) über Cellulose.]

Mit 6 Figuren im Text.

In vorangehenden Mitteilungen ist gezeigt, daß der Drehwert von Cellulose–Kupferamminlösungen *gesetzmäßig* von Kupfer- und Cellulosekonzentration abhängt. Hierdurch war die Möglichkeit gegeben, Cellulose durch Vermittelung ihrer hochdrehenden Kupferkomplexverbindung mit großer Genauigkeit zu charakterisieren. Im besonderen schien das Verfahren geeignet, Cellulosepräparate verschiedener Herkunft zu vergleichen, chemische Veränderung und Beimengung von Verunreinigung zu beurteilen und schließlich Reinigungs- und Tren-

[1]) Vgl. hierzu Hess, Naturw. 12, 1150 (1924).

[2]) Die Ausführung dieser Arbeit ist durch Unterstützung der Köln-Rottweil A.-G. erleichtert worden. Wir möchten Herrn Generaldirektor Dr. Max Duttenhofer auch an dieser Stelle bestens danken.

[3]) XVI. Mitteilung voranstehend.

Digitized by Google

nungsoperationen mit einer ähnlichen Genauigkeit polarimetrisch zu verfolgen, wie es bei löslichen Kohlenhydraten und Zuckern mit charakteristischem Eigendrehwert unmittelbar möglich ist.

So wurde bereits durch Vergleich der Drehwertskurven alkalilöslicher Cellulose (Cellulose A) und alkaliunlöslicher Cellulose die chemische Identität beider Formen nachgewiesen und für die Ursache der verschiedenen Löslichkeit chemische Veränderungen grundsätzlich ausgeschlossen.[1]) In der vorliegenden Mitteilung wird das polarimetrische Bestimmungsverfahren für weitere Cellulosepräparate herangezogen. Es werden Cellulosen verschiedener pflanzlicher Herkunft, sowie eine Reihe von Präparaten, die gewisse Reinigungs- bzw. Umfälloperationen durchgemacht haben, untersucht. Für die vergleichende Beurteilung dient das Cellulosepräparat, das in der vorangehenden Abhandlung näher beschrieben ist und das aus oft umgelöster, krystallisierter Acetylcellulose abgeschieden, für Vergleichszwecke besonderen Anhalt bot.

Zusammenfassend läßt sich hervorheben, daß einerseits alle untersuchten Präparate für Baumwollcellulose typische Drehwertskurven zeigen, chemisch also mit Baumwollcellulose identisch sind und daß andrerseits auch hier ein Anzeichen für die chemische Uneinheitlichkeit der Cellulose selbst *nicht* besteht.[2])

Demgegenüber hat sich wieder mit aller Deutlichkeit gezeigt, daß die verschiedenen Cellulosepräparate trotz ihrer chemischen Gleichwertigkeit in anderen wichtigen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Viscosität der Lösungen, Geschwindigkeit des Angriffs chemisch wirksamer Medien u. a. weitgehende Unterschiede aufweisen. Auf Grund zahlreicher Erfahrungen haben wir allen Grund zu der Annahme, daß es kaum zwei Cellulosepräparate verschiedener Herkunft oder verschiedener Vorbehandlung gibt, die nicht mehr oder weniger deutliche Beziehungen zueinander aufweisen, wie sie im extremen Falle

---

[1]) Hess, Weltzien und Messmer, A. 435, 111 (1923); Hess und Weltzien, A. 442, 53 (1925).

[2]) Vgl. die vorangehende Mitteilung S. 274 Anm. 2). Diese Einheitlichkeit gilt mit der Einschränkung, daß *sehr geringe* Mengen von Fremdsubstanzen, die sich der Erkenntnis durch den Drehwert in Kupferlösung entziehen, der einheitlichen Cellulosesubstanz beigemengt sein könnten.

Digitized by Google

zwischen Baumwollcellulose und Cellulose A gekennzeichnet worden sind.[1])

Einer allgemeinen *chemischen* Identität steht im Reiche der Cellulosepräparate eine große, mannigfache Verschiedenheit und auch, wie wir zeigen werden, Uneinheitlichkeit des physikalischen Zustandes gegenüber, die sich in Löslichkeit, Viscosität der Lösungen, Geschwindigkeit des Angriffes chemisch wirksamer Medien u. a. äußert.

I. Holzcellulose (Holzzellstoff).

Während Holzcellulose und Baumwollcellulose auf Grund der Zusammensetzung[2]), gewisser Farbreaktionen[3]), der Löslichkeit in Kupferoxyd–Ammoniak[4]) und der ausschließlichen Bildung von Glucose[5]) schon lange von einem Teil der interessierten Chemiker und Pflanzenphysiologen für chemisch identisch gehalten worden sind[6]), haben u. a. Cross und Bevan[7]) auf Grund eines offenbar verschiedenartigen Verhaltens beider Cellulosearten ihrer Gruppeneinteilung der Cellulosen die gegenteilige Ansicht zugrunde gelegt. Aber die gründliche Studie M. Renkers[8]) spricht bereits im vorliegenden Fall zugunsten jener alten Auffassung[9]), nach der die typische Cellulose aller fraglichen Pflanzen und Pflanzenteile eine einheitliche und chemisch stets gleiche Grundsubstanz ist, die nur infolge der Einlagerung der sogenannten inkrustierenden Substanzen nicht

---

[1]) Hess, A. **435**, 121 (1923).

[2]) Vgl. den Bericht über die grundlegenden Payenschen Arbeiten über Cellulose in C. r. **10**, 941 (1840).

[3]) Vgl. C. r **10**, 942 (1840); im besonderen Färbung mit Chlorzink-Jodlösung L. Radlkofer, A. **94**, 334 (1855).

[4]) E. Schweizer, J. pr. **72**, 111 (1857).

[5]) E. Flechsig, H. **7**, 523, besonders S. 534/535 (1883); E. Schulze, H. **16**, 411, besonders 417 (1892).

[6]) Z. B. E. Schulze, H. **16**, 436 (1892).

[7]) Cross u. Bevan, „Cellulose", Longmans, Green u. Co., London 1918. S. 78ff., besonders S. 81 u. 83.

[8]) M. Renker, Über Bestimmungsmethoden der Cellulose, Borntraeger, Berlin 1910, vgl. auch F. Hühn, Bestimmung der Cellulose in Holzarten und Gespinstfasern, Münster 1911, S. 15.

[9]) Vgl. hierzu E. Schulze, H. **16**, 387 (1892) und die vorzügliche historische Darstellung von Rudolf Reiss, Landwirtschaftliche Jahrbücher **18**, 716/723 (1889).

Digitized by Google

immer das gleiche chemische Verhalten zeigt. Viele Darstellungen der Cellulosechemie[1]) setzen ohne weiteres die chemische Identität von Holz- und Baumwollcellulose voraus. Man darf nicht übersehen, daß grundsätzliche Unterschiede bezüglich der Löslichkeit und der Geschwindigkeit des Angriffes chemisch wirksamer Medien bestehen[2]), die die Beurteilung erschweren.

In neuerer Zeit sind wiederholt Versuche zugunsten einer chemischen Identität von Baumwoll- und Holzcellulose angegeben worden, sei es, daß erneut auf die ausschließliche Bildung von Glucose aus beiden Cellulosearten durch Hydrolyse hingewiesen wurde[3]), sei es, daß die Bildung von Cellobiose durch Acetolyse zugunsten der chemischen Identität angeführt wird.[4]) Ohne die Bedeutung dieser Versuche für die Klärung der Frage bestreiten zu wollen, muß darauf hingewiesen werden, daß die Bildung von Glucose und Cellobiose für eine chemische Identität nicht *entscheidend* ist. Präparate des Flechtenpolysaccharides Lichenin bilden bei der Hydrolyse ebenfalls ausschließlich Glucose[5]) und liefern wie P. Karrer[6]) gezeigt hat, ebenfalls Cellobiose. Die naheliegende Vermutung[7]), daß derartige

---

[1]) Viktor Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie I. Bd. 2. Teil (1913) S. 1040; F. Czapek, Biochemie der Pflanzen 2. Aufl., I. Bd. (1913) S. 645; B. Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate 3. Aufl. (1914) S. 566; L. v. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches II. Bd., 3. Aufl. (1918) S. 825.

[2]) Vgl. z. B. bei der Auflösung in Kupferoxyd-Ammoniak, wie dies bereits Schweizer selbst schon beobachtet hat (J. pr. 72, 111 (1857). Oder bei der Veresterung von Baumwollcellulose und Zellstoffen mit Salpetersäure [vgl. G. Lunge und J. Bebie, Z. Ang. 14, 565 (1901)], vor allem aber mit Essigsäure, W. Nauck, Cellulosechemie 261 (1921); E. Hägglund, N. Löfmann und E. Färber, Cellulosechemie 3, 13 (1922).

[3]) E. Heuser und E. Boedeker, Z. Ang. 34, 461 (1921), vgl. auch E. Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie S. 10; E. Heuser und S. S. Ayar, Z. Ang. 37, 27 (1914); E. Heuser und W. Dammel, Cellulosechemie 5, 47 (1924).

[4]) L. E. Wise u. W. C. Russel, J. Ind. Eng. 14, 285 (1922); 15, 815 (1923); tatsächlich macht man von der Bildung der Cellobiose aus Holzcellulose vermutlich schon länger präparativen Gebrauch, da vielfach hierfür Filtrierpapier verwendet worden ist. Vgl. z. B. Zd. H. Skraup u. J. König, M. 22, 1011 (1901).

[5]) H. Pringsheim u. K. Seifert, H. 128, 284 (1923).

[6]) P. Karrer, Helv. chim. acta VI, 803 (1923).

[7]) P. Karrer, Bio. Z. 136, 539 (1923).

Digitized by Google

Präparate mit Cellulose chemisch identisch sind, hat sich aber nicht bestätigt.[1]) Man wird daher auch nicht der Bildung von Glucose und Cellobiose aus Holzcellulose und Baumwollcellulose eine entscheidende Beweiskraft für die *chemische* Identität dieser Cellulosen zusprechen können.[2])

Schließlich soll eine Bemerkung von R. O. Herzog und W. Jancke[3]) nicht unerwähnt bleiben, wonach Lindenholzmehl und Baumwollcellulose Röntgeninterferenzen zeigen, „die nur innerhalb der Fehlergrenzen der Ausmessung verschieden sind". Wie weit man hiernach berechtigt ist auf die chemische Identität und die chemische Einheitlichkeit der in dem Lindenholzmehl vorhandenen Holzcellulose mit Baumwollcellulose zu schließen, soll nicht erörtert werden.

Es ist bemerkenswert, daß zur Entscheidung der Identität von Holz- und Baumwollcellulose ein polarimetrischer Vergleich unseres Wissens bisher nicht herangezogen worden ist, trotzdem lösliche Nitrate und Acetate von beiden Cellulosearten dargestellt worden sind. Der einzige Versuch, der hier vorliegt, wurde im Laboratorium von I. König von F. Hühn[4]) ausgeführt, der Zellstoff und Baumwolllösungen in Chlorzink–Salzsäure polarisiert hat. Beide Cellulosen zeigen im Augenblick der Auflösung etwa $[\alpha]_D = 0^0$. Wenn diese Übereinstimmung gewiß für eine chemische Identität hätte mit herangezogen werden können, so ist sie auch wiederum nicht entscheidend, weil z. B. Lichenin ebenfalls optisch fast inaktiv ist und trotzdem chemisch nicht mit Cellulose identisch ist.

Wir haben reine Holzcellulose nach unserem polarimetrischen Verfahren in Kupferlösungen geprüft und mit einer entsprechenden Drehwertskurve reinster Baumwollcellulose verglichen. Fig. 1 (die für Zellstoff beobachteten Drehwerte sind durch ⊙+ angedeutet, die ausgezogene Kurve entspricht den beobachteten Drehwerten des Vergleichspräparates) zeigt eine vollständige

---

[1]) K. Hess u. E. Messmer, Z. Ang. 37, 1002 (1924).

[2]) Auch die ausschließliche Bildung von Glucose aus Strohcellulose [E. Heuser u. A. Haug, Z. Ang. 31. 174/175 (1918)], sowie aus Jutecellulose [A. Lehne u. W. Schepmann, Z. Ang. 38, 96 (1925)] ist für diese Cellulosen ähnlich zu bewerten.

[3]) R. O. Herzog u. W. Jancke, B. 53, 2162 (1920).

[4]) F. Hühn, Diss. Münster 1911, S. 53.

Digitized by Google

Übereinstimmung der Drehwertskurven beider Präparate. Wir glauben hieraus den bündigen Schluß ziehen zu können, daß reine Holz- und reine Baumwollcellulose chemisch identisch sind und daß hiermit eine oft diskutierte Frage ihren Abschluß gefunden haben dürfte.

Die untersuchte Holzcellulose ist ein aus Fichtenholz dargestellter Sulfitzellstoff, der durch Behandlung mit verdünntem Alkali bei Gegenwart von Calciumhypochlorit nach einem der

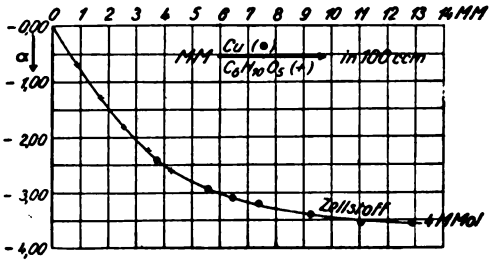


Fig. 1.

Köln-Rottweil A.-G. geschützten Verfahren[1]) gereinigt worden war. Die Durchführung von Messungsreihen dieses Zellstoffes und wie sich gelegentlich gezeigt hat, auch die anderer Zellstoffpräparate ist praktisch dadurch erschwert, daß etwa 10 Proc.[2]) auch bei Überschuß von Kupfer unlöslich sind. Von diesem Anteil muß abfiltriert werden. Aus Gründen, die im Versuchsteil näher angeführt sind, haben wir für das vorliegende Präparat Messungsreihen mit den Grundkonzentrationen von 4 MMol in 100 ccm Lösung ausgeführt. Die Vergleichscellulose

[1]) (Dr. Opfermann); wir danken der Köln-Rottweil A.-G. für die freundliche Überlassung dieses Präparates.

[2]) Der in Kupferlösung unlösliche Anteil des Zellstoffes zeigt nicht den Charakter einer chemischen Fremdsubstanz. In der Kupferlösung ist der Anteil transparent und gequollen und wir möchten annehmen, daß diese Anteile auch mit dem Kupfer reagiert haben, indessen aus noch unbekannten Gründen nicht in Lösung zu gehen vermochten. Wir kommen auf diese Erscheinung bald zurück. Ob es sich in dem unlöslichen Anteil um reine Cellulose handelt, vermögen wir nicht zu sagen. Jedenfalls zeigt er nach dem Auswaschen des Kupfers keine Ligninreaktion, gibt mit Chlorzink—Jod die bekannte Violettfärbung und zeigt die für Cellulosefasern bekannten Auslöscherscheinungen im Polariskop.

Digitized by Google

entstammt dem krystallisierten Acetylcellulosepräparat der vorangehenden Mitteilung, dessen chemische Identität mit reiner Faserbaumwolle aus Kapitel II u. IV hervorgeht.

Trotz der chemischen Gleichwertigkeit weisen beide Cellulosen in Kupferlösung deutlich verschiedene Viscositäten auf. Die Zellstofflösung ist viscöser als die unseres Vergleichspräparates und ebenfalls viscöser als entsprechende Lösungen von Faserbaumwolle (vgl. S. 326).

Die chemische Identität des Zellstoffpräparates mit reinster Baumwollcellulose ermöglicht folgende Schlußfolgerung: Bekanntlich bestimmt[1]) man zur Beurteilung der Güte eines Zellstoffes den Anteil, der von 17,5-proc. Natronlauge nicht aufgenommen wird und bezeichnet die alkaliresistente Cellulose nach Cross und Bevan als „α-Cellulose". Das von uns gemessene Zellstoffpräparat enthält 88—89 Proc. „α-Cellulose". Unsere Drehwertskurven zeigen, daß auch der in 17,5-proc. Natronlauge lösliche Anteil (11—12 Proc.) chemisch reine Cellulose sein muß.[2]) Der Zellstoff ist danach *vor* und *nach* der Alkalibehandlung *chemisch* einheitlich. Es ist nicht ohne weiteres zu beurteilen, ob der Zellstoff a priori diese alkalilöslichen Anteile enthält, oder ob diese erst infolge der Mercerisation durch die Lauge entstehen. Jedenfalls ist hier der durch Alkali abführbare Anteil als eine Cellulose zu bewerten, die der im Faserverband verbliebenen gegenüber *physikalisch* verschieden ist. Es ist daher nicht mehr berechtigt, den bei der „α-Cellulose"-Bestimmung abgetrennten Zellstoff (β- und γ-Cellulose nach Cross und Bevan) ohne weiteres für chemisch abgebaute Cellulose (Hydrocellulose, Oxycellulose) oder auch für pentosanhaltig[3]) zu halten. Daß bei *unreinen* Cellulosen durch die Alkalibehandlung auch eine Abführung von Verunreinigungen erfolgen kann, ist im Kapitel IV gezeigt.

Die hier aufgedeckten Verhältnisse werden bei der Inter-

---

[1]) Vgl. Schwalbe-Sieber, Betriebskontrolle, S. 221.

[2]) Vgl. Hess, A. 435, 129 (1923). Bei der Alkalibehandlung muß Sauerstoff ausgeschlossen werden.

[3]) Dies in Übereinstimmung mit dem Nachweis von F. W. Klingstedt, Z. a. Ch. 66, 153 (1925), daß Zellstoffpräparate praktisch pentosanfrei sein können.

Digitized by Google

pretation der Röntgendiagramme mercerisierter Baumwolle wohl berücksichtigt werden müssen.[1])

II. Amerikanische und ägyptische Baumwolle.

Tabelle S. 308 gibt die Messungsreihen dieser Cellulosesorten. Beide Präparate zeigen eine grundsätzliche Übereinstimmung ihrer Drehwerte; die Drehwerte liegen ähnlich wie die des Standardpräparates aus krystallisierter Acetylcellulose (vgl. unter IV).

H. J. P. Venn[2]) hat beobachtet, daß die Bildung von β-Glucosan nach Pictet und Sarasin[3]) bei ägyptischer Baumwolle durch eine vorangehende Behandlung mit Alkali (verdünnt und konzentriert bis 20 Proc.) abnimmt, während die analoge Behandlung bei amerikanischer Baumwolle ohne Einfluß auf die β-Glucosanbildung ist. Venn erklärt dieses Verhalten durch die Annahme, daß ägyptische Baumwolle durch Alkali Veränderung zu einer α-Glucosekonfiguration erleide, die die Ursache für die geringere β-Glucosanausbeute sein soll, während amerikanische Baumwolle durch Alkali unverändert bleibt. Danach müßten ägyptische und amerikanische Baumwolle als chemisch verschieden angenommen werden. Unsere Kurven beweisen, daß dies nicht der Fall ist. Das verschiedene Verhalten der vorbehandelten beiden Cellulosen bei der Vakuumdestillation muß danach auf andere als chemische Ursache zurückgeführt werden. Übrigens soll der Unterschied der Glucosanausbeuten nach dem sauren Waschen der ägyptischen Baumwolle wieder verschwinden.

III. Nesselfasercellulose (Ramie).

Nesselfassercellulose ist durch die Drehwertskurven in Fig. 2 (Grundkonzentration 4 MMol in 100 ccm charakterisiert; sie stimmt vollkommen mit der Baumwollcellulose unseres Vergleichspräparates überein.

Auch die Durchführung der Messungsreihen der Ramiefaser ist durch die Gegenwart von einem in Kupferlösung unlöslichen Anteil (etwa 5 Proc.) erschwert. Auch diesen Rück-

[1]) Vgl. die Ausführung von Hess, Z. El. Ch. **31**, 316 (1925).

[2]) H. J. P. Venn, Textile Institute **15**, 414 (1925); vgl. Cellulosechemie **5**, 95 (1924).

[3]) A. Pictet u. I. Sarasin, Helv. chim. acta **1**, 87 (1918).

Digitized by Google

stand möchten wir eher für eine schwerlösliche Modifikation der Cellulose als für einen Fremdkörperteil halten. Er zeigt keine Ligninreaktion, gibt mit Chlorzink–Jod positive Cellulosereaktion und zeigt unter dem Polarisationsmikroskop die typischen Auslöschungserscheinungen für Cellulosefasern.

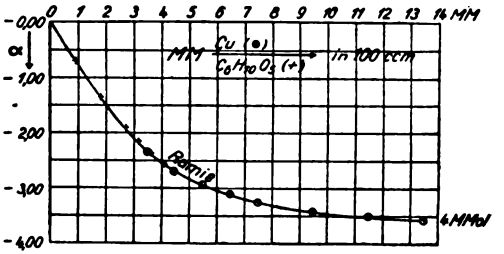


Fig. 2.

Von allen bisher untersuchten Cellulosen ist die in Frage stehende neben der untersuchten Probe ägyptischer Baumwolle wohl die schwerstlösliche und gleichzeitig auch die, welche die viscosesten Lösungen in Kupferamminlösung (vgl. S. 326) gibt.

Das Ramiepräparat verdanken wir der Ersten Deutschen Ramie-Gesellschaft in Emmendingen. Es war gebleicht und zeigte ohne weiteren Reinigungsvorgang die für chemisch reine Cellulose gültige Drehwertskurve. Wir müssen derartige Ramiefaser als reine Cellulose ansprechen.

IV. Mercerisierte Baumwolle.

Die vergleichenden Drehwertskurven der Fig. 3 lehren, daß der Mercerisierungsvorgang mit einer *Reinigung der Cellulosefaser* verbunden ist. Kurve 1 entspricht einer käuflichen Baumwolle (Kahlbaum „entfettet"), Kurve 2 entspricht demselben Material nach der Mercerisation mit 17- sowie mit 24-proc. Natronlauge. Kurve 3 entspricht einem Baumwolllinterspräparat, das durch schonende Behandlung entfettet und dann mit Chlordioxyd nach Schmidt[1]) behandelt worden ist. Kurve 4 entspricht demselben Material nach der Mercerisation mit 17-proc. Natronlauge.

[1]) Erich Schmidt u. Mitarbeiter, B. 54, 1860 (1921); B. 56, 23 (1922).

Digitized by Google

Die Drehwertskurven mercerisierter Baumwolle sind identisch[1]) mit der unseres Vergleichspräparates aus umkrystallisierter Acetylcellulose, das mercerisierte Präparat muß danach *chemisch* als reine Cellulose bewertet werden.

Wir halten dieses Ergebnis für besonders bemerkenswert. Durch die Behandlung mit konz. Natronlauge werden Verunreinigungen, die gegen Chlordioxyd beständig sind, abgeführt.

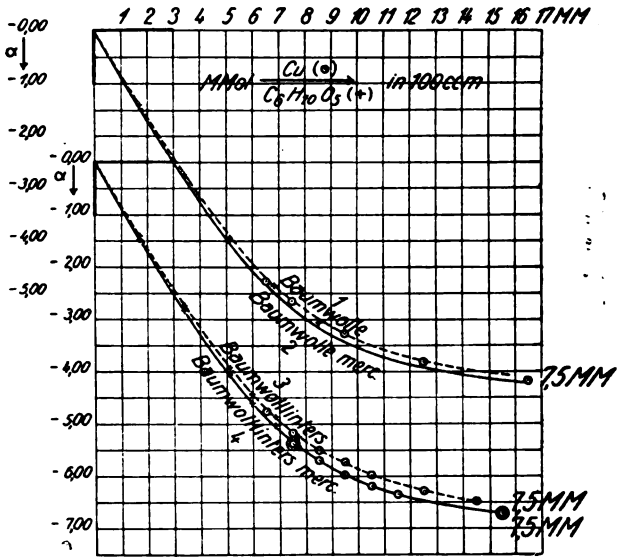


Fig. 8.

Diese Entleerung der Faser an Verunreinigungen wird offenbar durch die Auflockerung (Quellung) erleichtert, die sie durch die starke Natronlauge wahrscheinlich infolge Salzbildung[2]) (Mercerisation) erleidet. Über die Art der entfernten Fremdstoffe läßt sich bisher etwas Bestimmtes nicht aussagen; sie können in der Faser von der natürlichen Lagerstätte her enthalten sein, sie können indessen auch nach der Ernte durch

[1]) Wir konnten die Drehwertskurve des Vergleichpräparates in dasselbe Koordinatensystem der Fig. 3 nicht aufnehmen, da sie vollkommen mit denen der mercerisierten Baumwolle zusammenfällt. Vgl. die Drehwerte im Versuchsteil S. 309.

[2]) Vgl. Hess, Z. El. Ch. 31, 319 (1925).

Digitized by Google

Lagerungseinflüsse aus Cellulose entstanden sein, und man wird um so mehr auf Celluloseabbauprodukte schließen dürfen, wenn das Fasermaterial vorher in der üblichen Weise entfettet und gebleicht worden ist.

Unsere Beobachtung steht in einer beachtenswerten Übereinstimmung mit den Erfahrungen von Lenze[1]) und Mitarbeitern über die Einwirkung von 17-proc. Natronlauge auf Baumwolllinters. Hier werden etwa 10 Proz. alkalischer Anteile durch die Alkalibehandlung abgeführt, unter denen die Autoren „Oxycellulose" und Xylan glauben annehmen zu können. So gern wir aber auf Grund unserer Messung Lenze und seinen Mitarbeitern in ihrer Ansicht zustimmen können, daß auch ihr Baumwollpräparat durch die Alkalibehandlung eine grundsätzliche chemische Reinigung erfahren hat, der Beurteilung des alkalilöslichen Anteils als Oxycellulose[2]) oder als „Holzgummi"[3]) pflichten wir nicht bei. Seitdem Thomsen[4]) und Tollens[5]) gelehrt haben, Pentosane aus Vegetabilien mit Alkali zu extrahieren, sind vielfach auch alkalische Extrakte von Cellulosepräparaten[6]) mit Pentosanpräparaten für gleichwertig und schlechtweg als „Holzgummi" bezeichnet worden. Es soll nicht bestritten werden, daß derartige alkalische Auszüge Pentosane und andere Polysaccharide (Hexosane[7]), die keine Cellulose sind, enthalten können, namentlich wenn es sich um Zellstoffpräparate handelt, wie dies für Extrakte mit verdünnten Alkalien seit langem[8]) nachgewiesen worden ist, für Extrakte mit konz. Alkali aus der Untersuchung von Lenze und Mitarbeitern wieder mit aller Deutlichkeit hervorgeht. Wir möchten aber darauf hinweisen, daß neben diesen Kohlenhydraten mit großer Sicherheit in den alkalischen Extrakten alkalilösliche, grund-

[1]) F. Lenze, B. Pleus u. I. Müller, J. pr. **101**, 213 (1920).
[2]) A. a. O. S. 221. [3]) A. a. O. S. 245/246.
[4]) Th. Thomsen, J. pr. [2] **19**, 146 (1879).
[5]) H. J. Wheeler u. B. Tollens, A. **254**, 321 (1889).
[6]) Fr. Koch, B. **20**, R. 145 (1887); Cross u. Bevan, Researches on Cellulose III 1905/1910, S. 22; Jentgen, Kunststoffe **1**, 165 (1911); F. G. J. Beltzer, Kunststoffe **2**, 42 (1912) u. a.
[7]) Schorger, 6. Ind. Eng. **9**, 748 (1917); Sieber, Papierfabrikant **21**, 318 (1923).
[8]) Vgl. Schwalbe-Sieber, Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie, 2. Aufl., Springer, Berlin 1922, S. 220.

Digitized by Google

sätzlich chemisch unveränderte Cellulose zu erwarten ist, die wir Cellulose A nennen und die sich bildet, wenn Fasercellulose mit Säuren und Alkalien namentlich höherer Konzentrationen in Berührung kommt. Es können auch alkalische Auszüge aus Cellulosepräparaten erhalten werden, die *keine* Pentosane bzw. Hexosane enthalten (vgl. hierzu Kapitel I und V), und ich würde es für verfehlt halten, diese Präparate als „Holzgummi" zu bezeichnen. Es werden besondere Methoden erforderlich sein, um in alkalischen Extrakten aus Cellulosepräparaten zwischen Cellulose A und fremden Polysacchariden zu entscheiden. Daß die bisher gebräuchlichen hier keineswegs für Pentosanbestimmungen ausreichen, zeigen die beachtenswerten Mitteilungen von F. W. Klingstedt[1]) und W. Gierisch.[2]) So ist z. B. auch eine Beurteilung der fortgeschafften Verunreinigungen, die in unserm Fall die Drehwertskurve vor der Alkalibehandlung um etwa 2 Proc. unter das Niveau des Standardpräparates gedrückt haben, bis jetzt nicht möglich.[3])

Während die mit Chlordioxyd behandelte Vergleichsbaumwolle (Linters) in Kupferamminlösung ohne Schwierigkeit klar löslich war, zeigte die mercerisierte Baumwolle sich hierin verändert. Wir beobachteten ganz ähnlich wie bei der Ramie und dem Holzzellstoff einen Anteil, der auch bei Kupferüberschuß nicht in Lösung ging (etwa 6 Proc.). Offenbar handelt es sich hier um einen Anteil, der erst infolge der Mercerisation unlöslich geworden ist. Wir glauben nicht, daß dieser Anteil chemisch veränderte Baumwolle ist, sondern eher eine während der Quellung durch das Alkali unlöslich gewordene Modifikation. Bei andern mercerisierten Baumwollen haben wir übrigens den unlöslichen Anteil nicht beobachtet. Bemerkenswert ist ferner auch hier, daß nach der Mercerisation die Baumwolle schwieriger in Lösung ging und die Kupferlösung viscoser war, als vor der Behandlung. Die vollkommene Gleichwertigkeit der Drehwertskurve dieses Präparates mit unserm Standardpräparat, das eine derartige Alkalibehandlung nicht durchgemacht und dessen Kupferlösungen dünnflüssig waren, beweist zur Genüge, daß für diesen veränderten Charakter nach der Mercerisation chemische Veränderungen nicht in Frage kommen.

V. Umgefällte Cellulosen.

Fig. 4 gibt eine chemische Charakteristik verschiedener Kunstseiden.

---

[1]) F. W. Klingstedt, Z. a. Ch. **66**, 159 (1925).

[2]) W. Gierisch, Cellulosechemie **6**, 61 (1925).

[3]) Die Beurteilung als „Oxycellulose" kommt nach den Ausführungen von Hess, Papierfabrikant **23**, 125 (1925) nicht mehr in Frage.

Digitized by Google

Drehwertskurve 1 entspricht mit Chlordioxyd gereinigten Baumwollinters, aus denen eine Kupferseide hergestellt worden war[1]), deren Drehungsvermögen in Kupferlösung Kurve 2 wiedergibt. Kurve 3 entspricht dem Drehvermögen eines in 2 n-Natronlauge löslichen Anteiles der Kupferseide, Kurve 4 zeigt das Drehvermögen des alkaliunlöslichen Rückstandes der Seide. ***Alle Drehwertskurven sind identisch.***

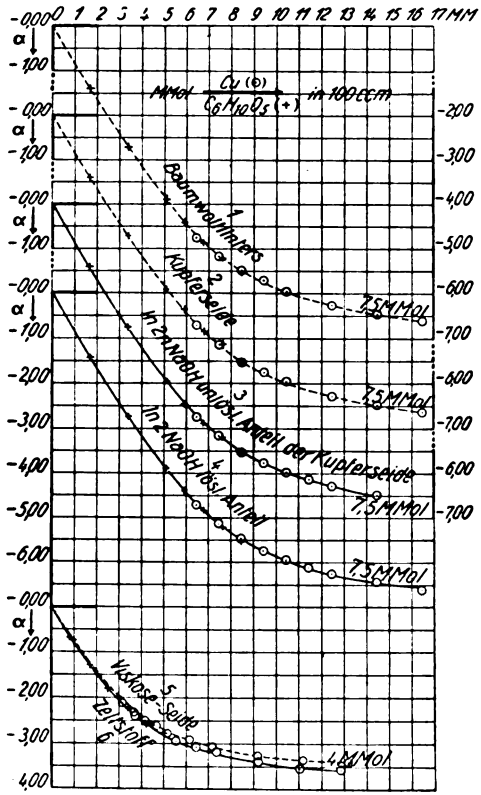


Fig. 4.

Dies beweist folgendes: Durch den Umfällungsvorgang ist ein Teil der Cellulose alkalilöslich geworden, ohne daß hierbei eine wesentliche chemische Veränderung eingetreten ist. Die Kunstfaser muß also als *physikalisch inhomogen* betrachtet werden. Das Ausgangsmaterial für die Kunstfaser ist dasselbe

[1]) Wir verdanken das Präparat der M. Hölken A.-G., Barmen-Rittershausen.

Digitized by Google

wie das Material, dessen weitere Reinigung durch Mercerisierung in Kapitel IV nachgewiesen wurde. Die durch Mercerisierung entfernbaren Verunreinigungen haben also durch die Umfällung aus Kupferlösung keine verschiedenartige Verteilung zwischen alkalilöslichem und alkaliunlöslichem Anteil erfahren, sie können daher auch nicht die Ursache für die Alkalilöslichkeit eines Teiles der Baumwolle beim Umfällen sein.[1]) Die Alkalilöslichkeit muß offenbar auf die durch den Lösungsvorgang hervorgerufene weitgehende Auflockerung des Micellarverbandes der Faser zurückgeführt werden. Das alkalische Cellulosepräparat ist als weitgehend chemisch einheitliche Cellulose A zu betrachten.

Kurve ō entspricht der polarimetrischen Prüfung von aus Zellstoff durch Xanthogenatlösung hergestellter Kunstseide (Viscose, Vistrafaser der Köln-Rottweil A.-G.). Kurve 6 ist die für den Zellstoff, deren chemische Identität mit Baumwolle in Kapitel I erwiesen wurde. Wir heben hervor, daß offenbar bei der Herstellung und Verspinnen der Viscoselösung Verunreinigungen entstanden oder von außen in die Lösung hineingekommen sind, die den Drehwert der Cellulose etwas (2,5 Proc.) herabsetzen. Von einer grundsätzlich chemischen Veränderung kann indessen auch hier keine Rede sein.[2])

VI. Hydrocellulosen und Cellulosedextrine.

Durch vorangehende Arbeiten[3]) ist die Frage der „Hydrocellulose" weitgehend geklärt. In Fig. 5 geben wir zur Er-

[1]) Vgl. die von uns aufgeworfene Fragestellung in der VIII. Mitteilung A. **433**, 121 (1923). Die hier S. 121/123 [vgl. auch Z. Ang. **36**, 504 (1923)] gegebene Vorstellung ist durch diese Untersuchung weitgehend gestützt

Die bei dem alkalilöslichen Anteil der untersuchten Kunstseide festgestellte nicht ganz unwesentliche Drehwertserniedrigung (etwa $1^1/_2$ Proc., vgl. Tabelle S. 311) wird ihre Ursache in dem Sauerstoffeinfluß auf die alkalische Lösung haben; während der Filtration bzw. der Weiterverarbeitung ist Luftsauerstoff von uns nicht immer vermieden worden. Die völlige Identität der Drehwertskurven vor und nach der Extraktion (vgl. Tabelle S. 310) zeigt, daß durch diese Extraktion aus dem unlöslichen Anteil chemisch verschiedene Anteile kaum entfernt worden sind.

[2]) Selbstverständlich kann sich das Verhältnis zwischen Zellstoff und Viscose bzgl. chemischer Reinheit auch umkehren. Es kommt eben auf die Reinheit des Zellstoffs an, vgl. X. Mitteilung, Z. Ang. **37**, 996 (1924).

[3]) A. **435**, 125 (1923); A. **442**, 46 (1925); vgl. auch Z. Ang. **37**, 1002 (1924). Über die Beibehaltung des Namens „Hydrocellulose" für gewisse Abbaustufen vgl. Hess, Papierfabrikant 23, 122 (1925).

Digitized by Google

gänzung die vollständigen Drehwertskurven verschiedener Hydrocellulosen (Kurven 2, 3, 4). Diese Drehwertskurven zeigen den typischen Verlauf von Cellulosekurven (Vergleichskurve 2a), die Drehwerte liegen nur etwas tiefer (6—7 Proc.). Sie enthalten also Hydrolysenprodukte der Cellulose, für die nach der positiven Seite hin verschobene Drehwerte zu erwarten sind.

In unsrer XIII. Mitteilung[1]) haben wir wahrscheinlich gemacht, daß das erste Hydrolysenprodukt der Cellulose Iso-

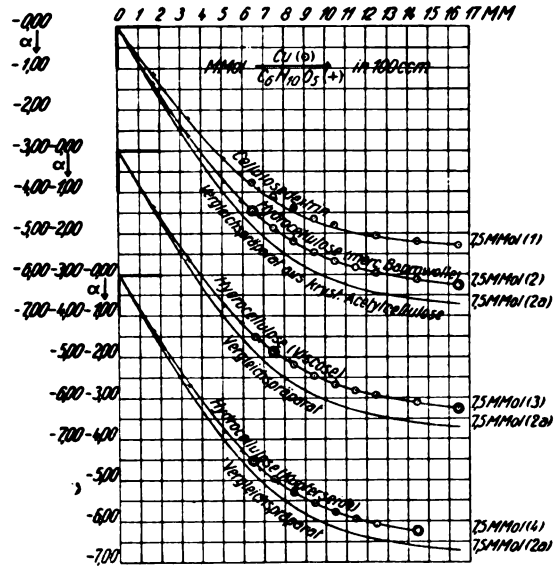


Fig. 5.

cellobiose[2]) ist. Es ist durchaus zu vermuten, daß auch die hier in Frage stehenden Abbauprodukte im wesentlichen Isocellobiose sind, die infolge der permutoiden Natur der Cellulose[3])

[1]) W. Weltzien u. R. Singer, A. 443, 71 (1925).

[2]) Wir möchten vorschlagen, den von Ost gegebenen Namen Celloisobiose zu Isocellobiose abzuändern. „Isocellobiose" tritt neben Cellobiose und Cellulose im Text besser hervor und gibt weniger Veranlassung zu Verwechslungen. Herr Prof. Ost hat sich mit dieser Umbenennung einverstanden erklärt.

[3]) Vgl. Hess, Naturwissenschaften 12, 1150 (1924).

Digitized by Google

gleichmäßig in unsern Präparaten verteilt und infolge ihrer micellaren Einlagerung nur schwer zu entfernen ist.

Im besonderen wurde in der XIII. Mitteilung gezeigt, daß die durch Acetolyse anfallenden Dextrine Gemische von Cellulose und Isocellobiose sind, und wir haben es daher für zweckmäßig gefunden, in diesem Zusammenhang auch die vollständigen Drehwertskurven eines derartigen[1]) Dextrines anzuführen (Kurve 1). Dem höheren Grade des chemischen Angriffes entsprechend liegen diese Drehkurven tiefer (15 Proc.) als die von Hydrocellulosen, aber der Kurvenverlauf ist noch für Cellulosepräparate typisch; die auf Grund der Massenbeziehung $1\,Cu + 1\,C_6H_{10}O_5 = 1$ Kupferkomplexverbindung errechnete (für Cellulose charakteristische) theoretische Kurve weicht nur unbedeutend von den beobachteten Drehwerten ab. Im Hinblick darauf, daß entsprechende Drehwertskurven von Zuckern und ihren Derivaten (vor allem Acetonglucose und Methylcellosid)[2]) sowie von andern Polysacchariden (Lichenin[3]), α-Diamylose, α-Tetraamylose, α-Hexamylose und β-Triamylose[4]) typisch von Cellulose sich unterscheiden und mit Ausnahme von Acetonglucose keineswegs der angegebenen Massenbeziehung sich fügen, so sehen wir in dem aus Fig. 5 hervorgehenden gleichwertigen Verhalten von Cellulose, Hydrocellulosen und Cellulosedextrin eine weitere wesentliche Stütze für die Auffassung, daß durch Behandlung in sauren Medien weitgehend abgeänderte Eigenschaften der Fasercellulose *nicht* auf eine grundsätzliche chemische Veränderung der Substanz zurückzuführen ist, sondern auf die nur beschränkte Bildung von Abbauprodukten.

Auffallend ist und bedarf der Erörterung, daß trotz der nicht unwesentlich tieferen Lage der Dextrinkurve die Unterschiede zwischen der beobachteten und der theoretischen Kurve, wenn auch etwas größer, als bei weniger abgebauten Präparaten, doch immerhin nur gering ist (vgl. die Zusammenstellung der Drehwerte, S. 312). Man kann dieses Verhalten des Dextrinpräparates bzw. auch der Hydrocellulosen auf zwei Möglichkeiten zurückführen: entweder ist die Menge von Abbauprodukten nur gering

[1]) Vgl. im einzelnen S. 312.

[2]) Herr Messmer wird hierauf ausführlich in einer andern Abhandlung zurückkommen.

[3]) Hess u. Messmer, Z. Ang. 37, 1003 (1924).

[4]) Über diese Polysaccharide wird später berichtet.

Digitized by Google

und diese besitzen in der Kupferlösung einen hohen positiven Drehwert; dann kann deren Molekulargröße und Kupferäquivalenz beliebig sein, ohne die Massenbeziehung zwischen Cellulose und Kupfer wesentlich zu stören. Oder die Abbauprodukte besitzen gleiche oder eine ähnliche Molekülgröße und Kupferäquivalenz wie Cellulose; dann kann über das Maß der vorhandenen Mengen an Abbauprodukten nichts ausgesagt werden. Um hier eine Entscheidung herbeizuführen, liegt es am nächsten, das Verhalten von Cellobiose und Isocellobiose für sich und im Gemisch mit Cellulose in Kupferamminlösungen zu untersuchen. Über derartige Versuche werden wir bald berichten. Jedenfalls ist hier für die Beurteilung der Reinheit eines Cellulosepräparates die *Höhe* der Drehwerte maßgebender als die Abweichung zwischen diesen und denen auf Grund der Massenbeziehung errechneten.

VII. Vergleichspräparat.

Die Verwendung unseres Drehwertsverfahrens für wesentliche Fragen der Cellulosechemie hat es wünschenswert ge-

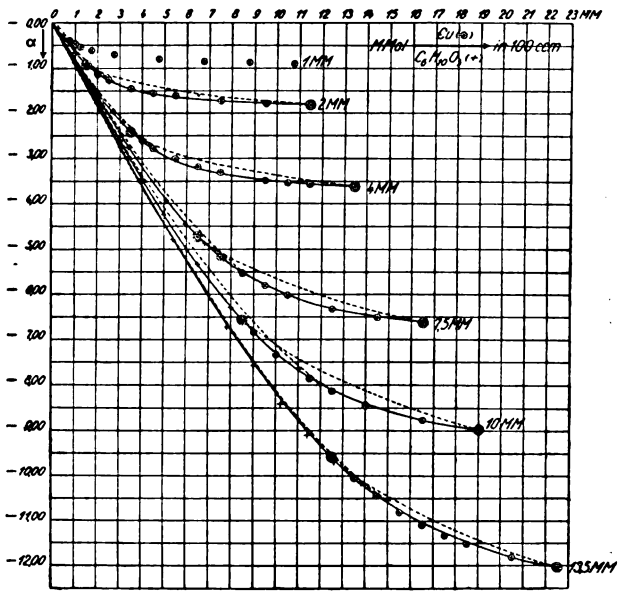


Fig. 6.

macht, von einem möglichst reinen und einheitlichen Cellulosepräparat möglichst umfassende Messungsreihen für Vergleichszwecke zur Verfügung zu haben. Wir haben daher von dem in der vorangehenden Mitteilung besonders erprobten Präparat,

Digitized by Google

das chemisch reiner umkrystallisierter Acetylcellulose entstammt, Messungsreihen mit den Grundkonzentrationen 1, 2, 4, 7.5, 10 und 13.5 Mol in 100 ccm ausgeführt (Fig. 6).

Wir bemerken, daß für *reine* Cellulosepräparate die Übereinstimmung der beobachteten Werte mit denen nach der von uns aufgefundenen Massenbeziehung errechneten für den gesamten Lösungsbereich *vollkommen* ist und daß bei peinlichstem Ausschluß von Luftsauerstoff und sehr genauer Dosierung (Volumenfehler der Gefäße berücksichtigen!) der sogenannte anomale Messungsbereich, wie wir ihn in unserer VIII. Mitteilung[1]) noch glaubten bemerken zu müssen, fortfällt. In der Fig. 6 entsprechen die gestrichelten Kurven der Berechnung auf Grund der Adsorptionsbeziehung, worauf hier in weiterer Ergänzung unserer XIV. Mitteilung[2]) hingewiesen sei. Die Abweichung der beobachteten Drehwerte von denen nach der Adsorptionsbeziehung errechneten ist im gesamten durchgemessenen Lösungsbereich so eindeutig wie die Übereinstimmung mit den berechneten Werten nach der Massenwirkungsbeziehung, so daß an der Stichhaltigkeit eines chemischen Umsatzes kaum noch gezweifelt werden kann.

In der nachfolgenden Tabelle vergleichen wir die vorangehend polarimetrisch bestimmten Cellulosepräparate durch die prozentuale Abweichung ihrer Drehwertskurven von denen des aus krystallisierter Acetylcellulose bereiteten Standardpräparates. Zu diesem Zweck wurden die Messungsreihen mit Hilfe des S. 324 festgelegten Temperatureinflusses auf gleiche Temperatur reduziert und die mittlere prozentuale Abweichung einer vollständigen Messungsreihe bestimmt.

Es wird sich sicher empfehlen, für die genaue chemische Charakterisierung eines Cellulosepräparates zukünftig diese procentuale Abweichung zu bestimmen, denn wir halten die hierdurch hergestellte Beziehung von Cellulosepräparaten zu einem Präparat, das in Form des Acetates spontan aus Lösungen zu krystallisieren vermag, für die bisher sicherste Grundlage einer Cellulosechemie.

---

[1]) A. 435, 16/17 (1923).

[2]) Hess und Messmer, Z. Koll. 36, 260 (1925).

Digitized by Google

Cellulosepräparat	Abweichung der Drehwertskurve in Proc.	Cellulosepräparat	Abweichung der Drehwertskurve in Proc.
Zellstoff	− 0,08	Kupferseide, in 2n-NaOH löslicher Anteil	− 2,14
Ramie	− 1,04	Viscoseseide . . .	− 2,57
Amerik. Baumwolle .	+ 0,9	Hydrocellulose aus:	
Ägypt. „	− 0,05	Baumwolle (merc.) .	− 6,95
Baumwolllinters . .	− 2,08	Viscoseseide . . .	− 6,96
Merc. Baumwolle aus Linters	+ 1,11	Kupferseide	− 5,68
Kupferseide . . .	− 1,54	Cellulosedextrin . .	− 21,27
Kupferseide, in 2n-NaOH unlöslicher Anteil	− 1,62		

Auf Grund der vorangehenden Ausführungen glauben wir den Nachweis für die Eignung unseres Drehwertsverfahrens als allgemeines Mittel zur chemischen Charakterisierung von Cellulosepräparaten erbracht zu haben. Wir glauben in der Erwartung nicht fehl zu gehen, daß viele strittige Fragen über das Vorkommen von Cellulose in den Zellwänden, vor allem niederer Pflanzengattungen, nunmehr grundsätzlich zu entscheiden sind.

Belege.

Alle in dieser Mitteilung angegebenen Messungsreihen sind grundsätzlich so durchgeführt, wie es in der VIII. Mitteilung[1]) beschrieben ist. Lösen sich die Cellulosepräparate klar, was vor allem bei Cellulosen aus umgefällten Acetylcellulosen sowie bei Kunstseidepräparaten, deren Lösungen vor dem Spinnen bekanntlich filtriert werden, der Fall ist, so erübrigt sich eine besondere Cellulosebestimmung der Meßlösungen. Bei natürlichen Cellulosepräparaten bleibt beim Auflösen mit Kupfer in Ammoniak meist eine Trübung, oder auch größere unlösliche Mengen Fasern zurück; wir haben dann zentrifugiert (Heine-Zentrifuge 2700 Touren/Min., Radius 27 ccm) gemessen vom Mittelpunkt bis zum Gefäßboden), unter Druck filtriert (Schottsches Glasfilter mit Asbestbelag) und neben der

[1]) A. **435**, 30ff. (1923).

Digitized by Google

Kupferbestimmung der Hauptlösung auch zwei Cellulosebestimmungen wie früher angegeben ausgeführt. Gegenüber der früheren Vorschrift nehmen wir jetzt alle Operationen möglichst unter Sauerstoffausschluß[1]) (H_2) vor, im besonderen die Auflösung und die Filtration. Beachtet man dies nicht, so sind besonders bei langsamem Auflösen mit Sicherheit ungenaue Drehwerte zu erwarten. Wir haben auch eine Messungsreihe bei vollkommenem Ausschluß von Luft durchgeführt, d. h. auch alle Abfülloperationen bis zum Auffüllen in die Polarimeterröhren und haben den Vorteil dieser umständlichen Vorbereitungen in hohen Drehwerten und einer außerordentlich guten Übereinstimmung der beobachteten Werte mit denen unserer Theorie empfunden (vgl. 7,5er-Messungsreihe S. 321). Im allgemeinen genügt es, Sauerstoffausschluß während der Auflösung und der Filtration zu beachten und die Dosierung der Meßlösungen möglichst rasch ohne besondere Vorkehrungen vorzunehmen. Bei sachgemäßem Arbeiten sind dann vollständige Messungsreihen mit etwa 17 Drehwertsbestimmungen in $2^1/_2$ bis $3^1/_2$ Tagen, bei schneller Auflösung in $1^1/_2$—$2^1/_2$ Tagen durchzuführen.

I. Zellstoff.

Bezeichnungsweise[2]): $\alpha_{beob.}$ = beobachteter Drehwert bei $\lambda = 435{,}8\,\mu\mu$, k = Drehwertskonstante, K = Gleichgewichtskonstante; $\gamma_{beob.}$ = Drehwert der Lösungen unter Berücksichtigung des geringen Eigendrehwertes der Cellulose, früher[3]) als $\alpha_{korr.}$ bezeichnet. k und K sind der einfachen Rechnung halber aus den Grenzwerten (▭) der Messungsreihe bei konstantem Cellulosegehalt ermittelt: $k = 1{,}0135$; $K_{\alpha=2{,}41} = 0{,}8113$, $K_{\alpha=3{,}57} = 0{,}8102$. Die Herstellung der Hauptlösung wurde bei Zellstoffüberschuß vorgenommen,

[1]) Auf die Sauerstoffempfindlichkeit von Cellulose-Kupferamminlösungen ist z. B. von E. Berl und A. G. Innes, Z. Ang. **23**, 987 (1910) hingewiesen worden. Wir heben hervor, daß diese Sauerstoffempfindlichkeit im Gegensatz zu Auflösungen von Zuckern in Kupferamminlösungen ganz abnorm groß ist. Wir begegnen hier der Erscheinung, daß das Molekül der Cellulose in *Lösungen* gegen chemische Angriffe besonders empfindlich ist: vgl. hierzu unsere Beobachtungen über die Alkalilösungen von Cellulose A [A. **435**, 48 (1923); A. **440**, 290/291 (1924)]. Die oft hervorgehobene Indifferenz der Cellulose gegen chemische Angriffe gilt nur für den unlöslichen Zustand. Über die Umwandlungsprodukte der Cellulose in alkalischen Lösungen ist eine Untersuchung im Gange.

[2]) Vgl. A. **435**, 13 (1923). [3]) A. **435**, 32 (1924).

Digitized by Google

um eine an Cellulose sicher gesättigte Lösung zu bekommen. Hierbei zeigte sich, daß ein Teil des Kupfers statt in Lösung zu gehen, von dem unlöslich gebliebenen Anteil des Zellstoffes zurückgehalten wurde, so daß der ursprüngliche für 7,5 MMol Kupfer vorgesehene Lösungsansatz auf einen geringeren Kupfergehalt eingestellt werden mußte. Wir wählten 4 MMol. Von dem ungelösten Zellstoffanteil war die Lösung abzentrifugiert und dann bei Luftausschluß unter Druck filtriert worden. Zum Filtrieren benutzten wir ein Schottsches Glasfilter, das mit Asbest belegt war.

In 100 ccm Lösung waren 1000 MMol NH_3 und 20 MMol NaOH; dazu kamen:

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{23°}_{beob.}$	$-\gamma_{beob.}$	$-\gamma_{ber.}$	$-\alpha_{ber.}$	Vergleichscellulose aus kryst. Celluloseacetat $-\alpha^{23°}_{beob.}$ [1])
4,00	0,85	0,68	0,678	0,662	0,665	0,68
„	1,70	1,29	1,284	1,267	1,273	1,28
„	2,55	1,81	1,799	1,795	1,806	1,81
„	3,40	2,24	2,222	2,231	2,249	2,26
„	4,25	2,60	2,574	2,632	2,598	2,63
3,756	4,00	2,41	2,385	2,386	[2,410]	2,42
5,58	„	2,94	2,924	2,941	2,957	2,96
6,49	„	3,09	3,077	3,110	3,123	3,11
7,41	„	3,20	3,188	3,235	3,245	3,23
9,24	„	3,40	3,392	3,397	3,406	3,395
11,06	„	3,55	3,544	3,498	3,504	3,49
12,894	„	3,57	3,565	3,565	[3,570]	3,55

Vgl. auch Fig. 1.

II. Amerikanische und ägyptische Baumwolle.

Die untersuchten Präparate lagen in Form von ungebleichten Garnen vor, die wir vor der Untersuchung zunächst mit Chlordioxyd[2]), dann mit

[1]) Da wegen der Schwerlöslichkeit des Zellstoffs eine Übereinstimmung der einzelnen Konzentrationen der Meßlösungen, mit denen dieses Vergleichspräparat nicht erreicht wurde, haben wir die passenden Konzentrationen des Vergleichspräparates graphisch aus der Kurve durch Interpolation ermittelt und auf 23° umgerechnet.

[2]) Die Behandlung mit Chlordioxyd hatte übrigens *keinen* besonderen Einfluß; es trat höchstens Bleichung ein. Beide Präparate lösten sich auch nur unvollständig in Kupferlösung. Die Lösungen waren außerordentlich viscös (vgl. S. 326) und ließen sich deshalb nicht vollkommen klären. Infolge der Trübung konnte nur im 0,2-dm-Rohr mit wesentlich größerer Unsicherheit als sonst gemessen werden (Fehl auf 0,5-dm-Rohr bezogen = ± 0,05°). Die ausgelassenen Drehwerte entfallen wegen der Schwerlöslichkeit der Präparate.

Digitized by Google

1-proc. Natronlauge unter Wasserstoff auf dem Wasserbade so lange unter Erneuerung der Lauge ausgezogen haben, bis sich diese nicht mehr gelb färbte.

In 100 ccm Lösung waren 1000 MMole NH_3 und 20 MMole NaOH; dazu kamen:

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	Amerik. Baumwolle $-\alpha^{19°}_{beob.}$	Ägypt. Baumwolle $-\alpha^{19°}_{beob.}$	Vergleichscellulose aus krystall. Celluloseacetat $-\alpha^{19°}_{beob.}$
7,50	1,70	1,44	1,45	1,41
„	3,40	2,75	2,75	2,745
„	5,10	3,99	3,99	3,92
„	5,95	4,49	4,42	4,48
„	6,80	—	4,85	4,865
„	7,65	—	—	5,215
„	8,50	—	—	5,500
6,50	7,50	—	—	4,725
7,50	„	—	—	5,170
8,50	„	5,55	5,51	5,580
9,50	„	5,75	5,71	5,790
10,50	„	6,10	5,94	6,010
12,50	„	6,34	6,31	6,310
14,50	„	6,56	6,53	6,500
16,50	„	6,74	6,65	6,625

III. Ramie.

In 100 ccm Lösung waren 1000 MMole NH_3 und 20 MMole NaOH; dazu kamen:

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{20°}_{beob.}$	Vergleichscellulose aus krystall. Celluloseacetat $-\alpha^{20°}$ [1])
4,00	0,90	0,70	0,715
„	1,80	1,36	1,37
„	2,70	1,91	1,94
„	3,15	2,15	2,18
„	3,60	2,38	2,39
„	4,05	2,56	2,57
„	4,50	2,73	2,76
3,50	4,00	2,35	2,38
4,50	„	2,70	2,745
5,50	„	2,94	2,97
6,50	„	3,10	3,15
7,50	„	3,25	3,275
9,50	„	3,42	3,45
11,50	„	3,50	3,53
13,50	„	3,57	3,58

Vgl. auch Fig. 2.

[1]) Die Drehwerte waren bei 17,5° beobachtet; zum Vergleich wurden sie hier für 20° umgerechnet.

Digitized by Google

Vor den Messungen war die Hauptlösung von nicht gelösten Fasern abzentrifugiert und außerdem bei Luftausschluß filtriert worden.

IV. Mercerisierte Baumwolle.

Wir geben die vollständigen Drehwertsreihen von mercerisierter Cellulose aus mit Chlordioxyd behandelten Baumwolllinters wieder. Die Mercerisierlauge wurde unmittelbar von der Faser scharf abgepreßt, *nicht* vorher verdünnt! Da die Kupferamminlösung nicht unwesentliche Mengen unlöslicher Fasern zurückläßt, mußte zentrifugiert und filtriert werden.

In 100 ccm Lösungen waren 1000 MMol NH_3 und 20 MMol NaOH; dazu kamen:

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{18,5°}_{beob.}$	$-\gamma_{beob.}$	$-\gamma_{ber.}$	$-\alpha_{ber.}$	Vergleichscellulose aus kryst. Cellulose-acetat $-\alpha^{18,5°}_{beob.}$ [1])
7,50	1,70	1,47	1,467	1,458	1,460	1,46
„	3,40	2,81	2,802	2,822	2,829	2,80
„	5,10	4,03	4,015	4,029	4,043	4,01
„	5,95	4,55	4,530	4,544	4,563	4,51
„	6,80	5,00	4,974	4,989	5,014	4,95
„	7,65	5,39	5,357	5,359	5,392	5,33
„	7,50	5,33	5,298	5,299	[5,330]	5,28
8,50	„	5,66	5,634	5,634	5,678	5,64
9,50	„	5,93	5,908	5,930	5,951	5,90
10,50	„	6,13	6,112	6,135	6,139	6,11
11,50	„	6,29	6,274	6,290	6,305	—
15,50	„	6,65	6,641	6,641	[6,650]	—

Vgl. auch die Fig. 3, Kurve 4; k wurde wiederum aus den Grenzwerten (□) ermittelt: $k = 1{,}044$; $K_{\alpha=5,33} = 0{,}7002$; $K_{\alpha=6,65} = 0{,}6993$.

Aus Gründen der Raumersparnis verzichten wir auf die Wiedergabe der ausführlichen Messungsreihen für Baumwolle „Kahlbaum entfettet" (vgl. Fig. 3, Kurve 1), für das mercerisierte Präparat daraus (vgl. Fig. 3, Kurve 2), deren Drehwerte völlig mit denen der vorstehend gegebenen Reihe zusammenfallen, sowie für die mit Chlordioxyd gebleichten Linters (Fig. 3, Kurve 3). Alle genauen Zahlenangaben finden sich in der Dissertation Ljubitsch, Berlin 1925.

[1]) Messungsreihe in Z. Koll. **36**, 263 (1925), $b_1 = 7{,}5$ MMol auf 18,5° umgerechnet.

Digitized by Google

V. Umgefällte Cellulosen.

a) *Kupferseide.*

1. Die Kupferseide, bezogen von M. Hölken A.-G., Barmen-Rittershaus, ohne Vorbehandlung. Die genauen Drehwerte dieses Präparates sind in der letzten Kolonne der folgenden Tabelle angegeben.

2. Die Kupferseide mit 2 n-Natronlauge bei Raumtemperatur in geschlossenen bis zum Rande gefüllten Stöpselflaschen extrahiert.

In 100 ccm Lösung waren 1000 MMol NH_3 und 20 MMol NaOH; dazu kamen:

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{18°}_{beob.}$	$-k$	$-\gamma_{beob.}$	K	$-\gamma_{ber.}$	$-\alpha_{ber.}$	Kupferseide ohne Vorbehandlung $-\alpha^{18°}_{beob.}$ [1])
7,50	1,70	1,43	1,044	1,425	0,813	1,426	1,431	1,42
„	3,40	2,76	1,108	2,747	0,846	2,751	2,764	2,73
„	5,10	3,97	—	3,946	0,793	3,912	3,937	3,93
„	5,95	4,46	1,010	4,427	0,816	4,408	4,441	4,40
„	6,80	4,90	—	4,858	0,817	4,842	4,885	4,88
„	7,65	5,21	0,947	5,154	0,882	5,199	5,254	5,21
„	8,50	5,54	—	5,472	0,880	5,495	5,562	5,55
6,50	7,50	4,75	—	4,686	0,846	4,698	4,762	4,73
7,50	„	5,17	1,108	5,117	0,860	5,140	5,192	5,17
8,50	„	5,50	1,132	5,456	0,876	5,495	5,537	5,52
9,50	„	5,79	1,229	5,753	0,856	5,753	5,789	5,78
10,50	„	5,99	1,070	5,959	0,866	5,985	6,015	5,99
11,50	„	6,14	1,006	6,113	0,881	6,151	6,177	—
12,50	„	6,29	1,031	6,267	0,855	6,281	6,303	6,31
14,50	„	6,49		6,472	0,831	6,467	6,486	6,50
16,50	„		$\sim k = -1{,}046$		$\sim K = 0{,}838$			6,66

Vgl. auch Fig. 4, Kurven 2 und 3.

3. Der in 2 n-Natronlauge bei Raumtemperatur und Abwesenheit von Luftsauerstoff lösliche Anteil der Kupferseide.

---

[1]) Die Drehwerte waren bei 19° beobachtet; zum Vergleich wurden sie hier für 18° umgerechnet.

Digitized by Google

In 100 ccm Lösung waren 1000 MMole NH_3 und 20 MMole NaOH; dazu kamen:

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{16°}_{beob.}$	$-k$	$-\gamma_{beob.}$	K	$-\gamma_{ber.}$	$-\alpha_{ber.}$	Kupferseide ohne Vorbehandlung $-\alpha^{16°}_{beob.}$ [1]
7,50	1,70	1,43		1,425	0,749	1,399	1,404	1,43
„	3,40	2,745	1,008	2,732	0,799	2,731	2,743	2,74
„	5,10	3,895	1,019	3,871	0,825	3,887	3,911	3,96
„	5,95	4,40	1,092	4,368	0,818	4,381	4,413	4,43
„	6,80	4,83	—	4,788	0,823	4,808	4,850	4,90
„	7,65	5,215	0,912	5,161	0,805	5,166	5,219	5,24
„	8,50	5,52	1,063	5,453	0,808	5,459	5,525	5,59
6,50	7,50	4,715		4,652	0,817	4,665	4,728	4,76
7,50	„	5,135	—	5,083	0,842	5,107	5,159	5,20
8,50	„	5,47	1,329	5,427	0,834	5,459	5,501	5,55
9,50	„	5,75	1,022	5,714	0,819	5,731	5,766	5,81
10,50	„	5,95	1,100	5,920	0,824	5,940	5,970	6,02
11,50	„	6,12	1,038	6,094	0,810	6,101	6,126	—
12,50	„	6,26	1,029	6,238	0,789	6,227	6,249	6,35
14,50	„	6,43	1,063	6,412	0,794	6,407	6,425	6,54
16,50	„	6,61	0,991	6,597	0,687	6,551	6,565	6,70
			$\sim k = -1{,}056$		$\sim K = 0{,}803$			

Vgl. auch Fig. 4, Kurve 4.

b) *Viscoseseide.*

In 100 ccm Lösung waren 1000 MMole NH_3 und 20 MMole NaOH; dazu kamen:

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{22°}_{beob.}$	Vergleichscellulose aus kryst. Celluloseacetat $-\alpha^{23°}_{beob.}$
4,00	1,00	0,73	0,76
„	2,00	1,42	1,45
„	3,00	1,99	2,045
„	3,50	2,23	2,285
„	4,00	2,435	2,505
„	4,50	2,62	2,67
„	5,00	2,76	2,81

[1] Die Drehwerte waren bei 19° beobachtet und zum Vergleich hier für 16° umgerechnet.

Digitized by Google

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{22°}_{beob.}$	Vergleichscellulose aus kryst. Celluloseacetat $-\alpha^{23°}_{beob.}$
3,20	4,00	2,12	2,175
3,70	„	2,33	2,36
4,20	„	2,49	2,55
4,70	„	2,64	2,715
5,20	„	2,77	2,82
6,20	„	2,94	3,01
7,20	„	3,08	3,15
9,20	„	3,28	3,35
11,20	„	3,38	3,45
13,20	„	3,44	3,54

Vgl. auch Fig. 4, Kurve 5.

VI. Hydrocellulosen.

a) *Cellulosedextrin.*

Das verwendete Dextrin entstammt dem Versuch 52c der XIII. Mitteilung.[1]) Das entsprechende Dextrinacetat hatte die Eigenschaften: $[\alpha]_D = -9{,}2°$ (Chloroform), 65,0 Proc. CH_3COOH, Mol.-Gew. 2150 (Campher). Das Acetat war mit n-NaOH—CH_3OH verseift und gründlich mit Wasser verrieben worden.

In 100 ccm Lösung waren 1000 MMole NH_3 und 20 MMole NaOH; dazu kamen:

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{17°}_{beob.}$	$-k$	$-\gamma_{beob.}$	K	$-\gamma_{ber.}$	$-\alpha_{ber.}$
7,50	1,70	1,16		1,157	0,643	1,143	1,146
„	3,40	2,215	1,194	2,208	0,738	2,215	2,242
„	5,10	3,17	1,346	3,157	0,725	3,160	3,173
„	5,95	3,555	—	3,537	0,756	3,564	3,581
„	6,80	3,915	1,425	3,891	0,745	3,912	3,935
„	7,65	4,17	—	4,139	0,793	4,202	4,232
„	8,50	4,385	1,485	4,346	0,826	4,437	4,474
6,50	7,50	3,765		3,728	0,806	3,799	3,835
7,50	„	4,125	1,124	4,095	0,790	4,155	4,184
8,50	„	4,395	1,362	4,371	0,797	4,437	4,460
9,50	„	4,645	1,164	4,625	0,751	4,652	4,671
10,50	„	4,80	0,829	4,783	0,760	4,815	4,831
12,50	„	5,06	1,535	5,048	0,700	5,032	5,044
14,50	„	5,19	1,322	5,181	0,701	5,170	5,179
16,50	„	5,29	1,301	5,283	0,673	5,260	5,267
			$\sim k = -1{,}326$		$\sim K = 0{,}720$		

Vgl. auch Fig. 5, Kurve 1.

[1]) A. 443, 99 (1925).

Digitized by Google

b) *Hydrocellulose aus mercerisierter Baumwolle (Kahlbaum „entfettet").*

Die Mercerisation erfolgte mit 24-proc. Natronlauge. Die Bildung der Hydrocellulose nach Knoevenagel, aber bei $-5°$. k und K sind hier wieder aus den Grenzwerten (▭) der Messungsreihe bei konstantem Kohlenhydratgehalt ermittelt:

$k = 1{,}096$; $K = 0{,}9183$, $\alpha = 4{,}46$; $K = 0{,}9185$, $\alpha = 6{,}26$.

In 100 ccm Lösung waren 1000 MMole NH_3 und 20 MMole NaOH; dazu kamen:

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{18°}_{beob.}$	$-\gamma_{beob.}$	$-\gamma_{ber.}$	$-\alpha_{ber.}$
7,50	1,70	1,365	1,362	1,421	1,423
„	3,40	2,635	2,627	2,592	2,601
„	5,10	3,73	3,713	3,679	3,697
„	5,95	4,20	4,178	4,144	4,167
„	6,80	4,585	4,556	4,547	4,576
„	7,65	4,91	4,873	4,889	4,925
„	8,50	5,215	5,169	5,169	5,216
6,50	7,50	4,455	4,412	4,412	[4,455]
7,50	„	4,87	4,834	4,832	4,868
8,50	„	5,205	5,175	5,170	5,199
9,50	„	5,48	5,455	5,436	5,461
10,50	„	5,675	5,654	5,644	5,664
11,50	„	5,83	5,812	5,806	5,825
12,50	„	5,97	5,954	5,934	5,951
14,50	„	6,11	6,097	6,123	6,136
16,50	„	6,26	6,250	6,249	[6,260]

Vgl. auch Fig. 5, Kurve 2.

c) *Hydrocellulose aus Viscoseseide (Vistrafaser der Köln-Rottweil A.-G.).*

Die Darstellung der Hydrocellulose erfolgte wie unter b) angegeben. k und K sind aus den bezeichneten Grenzwerten ermittelt: $k = 1{,}0943$; $K_{\alpha 4.36} = 0{,}9344$, $K_{\alpha 6.26} = 0{,}9338$.

In 100 ccm Lösung waren 1000 MMol NH_3 und 20 MMol NaOH; dazu kamen:

Digitized by Google

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{19-20°}_{beob.}$	$-\gamma_{beob.}$	$-\gamma_{ber.}$	$-\alpha_{ber.}$
7,50	1,70	1,355	1,351	1,345	1,349
„	3,40	2,62	2,605	2,591	2,600
„	5,10	3,72	3,703	3,674	3,692
„	5,95	4,18	4,158	4,137	4,160
„	6,80	4,58	4,561	4,540	4,569
„	7,65	4,89	4,852	4,884	4,917
„	8,258	5,09	5,046	5,087	5,130
6,63	7,50	4,50	4,458	4,464	4,506
7,50	„	4,86	4,824	4,824	[4,860]
8,50	„	5,18	5,150	5,161	5,192
9,50	„	5,45	5,425	5,429	5,454
10,50	„	5,65	5,629	5,638	5,659
11,50	„	5,81	5,791	5,802	5,820
12,50	„	5,92	5,903	5,926	5,942
14,50	„	6,10	6,087	6,121	6,134
16,50	„	6,26	6,249	6,250	[6,260]

Vgl. auch Fig. 5, Kurve 3.

d) *Hydrocellulose aus Kupferseide.*

Darstellung wie unter b) und c). Wir haben die Hydrocellulose mehrmals aus Kupferamminlösung mit Cyankali umgefällt, um eventuell eine vollständige Abtrennung der Hydrolysenprodukte zu erzielen. Diese erfolgt nach einmaligem Umfällen merklich, wenn auch in geringem Umfang. Durch Wiederholung läßt sich indessen der Reinheitsgrad nicht mehr steigern. Viel wirksamer ist die Umfällung aus 2n-Natronlauge mit Ammoniak[1]), wenngleich wir diese Operation bisher noch nicht erschöpfend durchgeführt haben. Infolge der permutoiden Natur der Cellulose sind die bei der Säureeinwirkung entstehenden Hydrolysenprodukte intermicellar eingelagert; ihre restlose Entfernung durch Lösungsmittel setzt daher möglichste Auflockerung und Umformung der Micellen voraus. Die nachfolgenden Messungsreihen sind mit einem Präparat der angegebenen Darstellung ausgeführt, das einmal aus Kupferlösung mit Cyankali ausgefällt worden war. $k = -1{,}079$; $K = 0{,}9740$.

[1]) A. **435**, 127 (1923).

Digitized by Google

In 100 ccm Lösung waren 1000 MMol NH_3 und 20 MMol NaOH; dazu kamen:

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{17°}_{beob.}$	$-\gamma_{beob.}$	$-\gamma_{ber.}$	$-\alpha_{ber.}$
7,50	1,70	1,37	1,364	1,362	1,369
„	3,40	2,665	2,652	2,620	2,635
„	5,10	3,79	3,764	3,726	3,743
„	5,95	4,27	4,236	4,183	4,219
„	6,80	4,71	4,666	4,599	4,645
„	7,65	5,04	4,984	4,935	4,993
„	8,50	5,30	5,230	5,222	5,293
6,50	7,50	4,52	4,454	4,453	[4,520]
7,50	„	4,95	4,895	4,878	4,934
8,50	„	5,31	5,265	5,222	5,269
9,50	„	5,55	5,512	5,494	5,534
10,50	„	5,77	5,738	5,708	5,742
11,50	„	5,92	5,892	5,901	5,929
12,50	„	6,06	6,036	6,042	6,067
14,50	„	6,23	6,210	6,209	[6,230]

Vgl. auch Fig. 5, Kurve 4.

VII. Cellulose-Vergleichspräparat.

Das Cellulosepräparat war durch Verseifen von Acetylcellulose erhalten worden, die nach der Vorschrift der vorangehenden Mitteilung dargestellt und etwa 3 bis 4 mal aus 50-proc. Benzol–Alkoholmischung bei 60° umkrystallisiert worden war. Da das Präparat für die vorliegende Untersuchung die Bedeutung eines Standardpräparates hat, so war seine genaue Prüfung mit Hilfe unseres Drehwertverfahrens erforderlich.

Alle Messungsreihen (1, 2, 4, 7,5, 10, 13,5 MMol/100 ccm Lösung, vgl. Fig. 6) wurden einerseits nach der angegebenen Massenwirkungsbeziehung ausgewertet (die so berechneten Kurven sind in Fig. 6 ausgezogen, die beobachteten Drehwerte durch ⊙ bzw. + bezeichnet), andererseits nach dem Adsorptionsgesetz, dessen Prüfung von E. Baur[1]) angeregt wurde (die so berechneten Kurven sind in Fig. 6 gestrichelt).

Der genaue Rechnungsgang zur Prüfung der Adsorptions-

[1]) E. Baur, Z. Koll. **36**, 257 (1925).

Digitized by Google

beziehung ist in der XIV. Mitteilung[1]) wiedergegeben und ebenso das Zahlenmaterial zum Vergleich beider Beziehungen an den Messungsreihen mit den Grundkonzentrationen 2, 4 und 7.5 MMolen in 100 ccm Lösung. Nachfolgend erweitern wir den Untersuchungsbereich durch die entsprechende Prüfung an den Messungsreihen mit den Grundkonzentrationen 10 und 13.5 MMol. Wie früher[2]) werden hierfür die berechneten *Gesamtkonzentrationen für Cellulose* (*a*) *und Kupfer* (*b*) mit den tatsächlich angewandten verglichen. Wir geben außerdem für sämtliche Messungsreihen (1 bis 13.5 MMol) wie früher[3]) den Vergleich von allen beobachteten und nach der Massenwirkungsbeziehung berechneten *Drehwerten* (α).

Die Auflösung der Cellulose in Kupferamminlösung unter Sauerstoffausschluß vorzunehmen, hat sich für die Gewinnung richtiger Drehwerte als unumgänglich notwendig erwiesen. Tut man man dies, so erhält man die höchsten Drehwerte, die mit denen nach der Massenwirkungsbeziehung errechneten *vollkommen* übereinstimmen (vgl. die in der XIV. Mitteilung angegebene 7,5-MMol-Messungsreihe, die unter *völligem* Abschluß von Luftsauerstoff hergestellt ist, auch die Dosierung und Abfüllung für die Polarisation. Tut man dies nicht, so sind je nach dem Luftzutritt die Abweichungen größer. Da die Dosierung und Abfüllung der Lösungen unter Luftausschluß umständlich ist, so empfehlen wir, nur beim Auflösen der Cellulose Luft fernzuhalten (Wasserstoff) und die Abfüllung der Lösungen möglichst schnell aus Büretten in üblicher Weise vorzunehmen. Wir geben zum Vergleich[4]) der völlig sauerstofffrei hergestellten und gemessenen 7,5-Reihe der XIV. Mitteilung noch eine empfohlenermaßen aufgenommene 7,5-Reihe wieder, bei der die Abfüllung der Lösungen schnell aus offenen Büretten erfolgt ist. Die Drehwertskurve liegt 1,43 Proc. unterhalb der bei vollkommenem Ausschluß von Luftsauerstoff erhaltenen.

Aus den nachfolgenden Bestimmungen geht mit aller Schärfe hervor, daß die Massenwirkungsbeziehung nicht nur

---

[1]) Hess u. Messmer, Z. Koll. **36**, 261 (1925).
[2]) Z. Koll. a. a. O.
[3]) A. **435**, 34 (1923).
[4]) Vgl. Tabelle S. 321.

Digitized by Google

im Bereich von 5 MMol[1]), sondern von < 1 bis 28 MMol Kupfer bei beliebiger Cellulosekonzentration bis zu 15 MMol in 100 ccm Lösung gilt; der anomale Bereich, den wir damals glaubten annehmen zu müssen, fällt bei Berücksichtigung der Sauerstoff-Empfindlichkeit der Lösungen fort.

a) *Vergleichende Prüfung von Massenwirkungs- und Adsorptionsbeziehung an 7.5-, 10- und 13.5er Reihen.*

Bezeichnungsweise: a = Gesamtkupferkonzentration in MMol/100 ccm, b = Gesamtcellulosekonzentration; a_ς und b_ς = nach der Adsorptionsbeziehung errechnete Konzentrationen; φ = entsprechender Drehwertsfaktor; a_μ und b_μ nach der Massenwirkungsbeziehung errechnete Konzentrationen; vgl. im übrigen Z. Koll. **36**, 262 (1925). Vgl. zu den nachfolgenden Tabellen Fig. 6.

$a_2 = b_1 = 7{,}5$.

Eingewogene Gesamtkonzentrationen in MMolen		Drehwerte		$-a/b$	$-\varphi$	Errechnete Gesamtkonzentrationen in MMolen			
Cu	$C_6H_{10}O_5$					Cu		$C_6H_{10}O_5$	
a_1	b_2	$-\alpha_1^{19°}$	$-\alpha_2^{19°}$			a_μ	a_ς	b_μ	b_ς
16,50	—	6,625	—	0,883	—	[16,50]	[16,50]		
14,50	—	6,50	—	0,867	—	14,75	15,44		
12,50	(0,972)	6,31	(0,818)	0,841	0,911	12,55	13,97		
(11,80)	1,70	(6,221)	1,41	0,829	0,894			1,675	1,75
(10,745)	3,40	(6,055)	2,745	0,807	0,980			3,38	3,56
10,50	(3,71)	6,01	(2,973)	0,801	0,988	10,53	11,96		
9,50	(4,974)	5,79	(3,840)	0,772	1,026	9,50	10,70		
(9,40)	5,10	(5,765)	3,92	0,769	1,030			5,10	5,38
(8,684)	5,95	(5,584)	4,43	0,745	1,026			5,97	6,28
8,50	(6,174)	5,53	(4,55)	0,737	1,020	8,55	9,41		
(8,017)	6,80	(5,366)	4,865	0,715	1,032			6,82	7,12
7,50	(7,462)	5,17	(5,144)	0,689	—	7,52	7,90		
(7,361)	7,65	(5,113)	5,215	0,682	1,363			7,63	7,87
(6,77)	8,50	(4,853)	5,50	0,647	1,128			8,40	8,55
6,50	(8,908)	4,725	(5,612)	0,630	1,127	[6,50]	[6,50]		
					~1,044				

Es ergibt sich: $-k = 1{,}038$, $K = 0{,}8923$, $^1/_n = 0{,}1867$, $C = 0{,}6048$.

[1]) A. **435**, 18 (1923).

Digitized by Google

$a_2 = b_1 = 10{,}00$.

Eingewogene Gesamtkonzentrationen in MMolen		Drehwerte		$-\alpha/b$	$-\varphi$	Errechnete Gesamtkonzentrationen in MMolen			
Cu	$C_6H_{10}O_5$	$-\alpha_1^{18°}$	$-\alpha_2^{18°}$			Cu		$C_6H_{10}O_5$	
a_1	b_2					a_μ	a_ς	b_μ	b_ς
19,00		8,97	—	0,897	—	[19,00]	[19,00]		
(18,16)	1,00	(8,90)	0,89	0,890	1,019			1,00	1,01
(17,55)	2,00	(8,85)	1,77	0,885	1,066			2,01	2,04
16,50	(2,417)	8,76	(2,11)	0,876	0,977	**16,64**	**17,60**		
(15,53)	3,00	(8,633)	2,59	0,863	0,915			2,97	3,04
(15,51)	4,00	(8,625)	3,45	0,863	1,065			4,02	4,16
(14,39)	5,00	(8,475)	4,23	0,848	1,034			5,02	5,22
14,00		8,42	(4,45)	0,842	1,007	**14,18**	**15,59**		
(12,87)	6,50	(8,20)	5,33	0,820	1,000			6,54	6,86
12,50		8,12	(5,60)	0,812	0,992	**12,61**	**14,04**		
11,50	8,00	7,85	6,28	0,785	0,955	**11,69**	**12,80**	8,04	8,44
(10,78)	9,00	(7,589)	6,83	0,759	1,028			9,07	9,47
	10,00		7,32	0,732				10,15	10,25
10,00		7,30		0,730		**10,10**	**10,68**		
(9,27)	11,00	(6,964)	7,66	0,696	1,049			11,03	11,27
9,00		6,84	(7,77)	0,684	1,075	**9,06**	**9,25**		
(8,63)	12,00	(6,635)	(7,96)	0,663	1,032			11,96	12,04
8,50		6,56		0,656		[8,5]	[8,5]		
					~1,015				

Es ergibt sich: $-k = 1{,}018$, $K = 0{,}9579$, $^1/_n = 0{,}1860$, $C = 0{,}5948$.

$a_2 = b_1 = 13{,}50$.

Eingewogene Gesamtkonzentrationen in MMolen		Drehwerte		α/b	$-\varphi$	Errechnete Gesamtkonzentrationen in MMolen			
Cu	$C_6H_{10}O_5$	$-\alpha_1$	$-\alpha_2$			Cu		$C_6H_{10}O_5$	
a_1	b_2					a_μ	a_ς	b_μ	b_ς
	3,00		2,73	0,910	—			3,05	2,998
22,50		12,03	(4,27)	0,891	1,160	[22,50]	[22,50]		
(21,60)	5,40	(11,95)	4,78	0,885	1,140			5,47	5,46
20,50		11,81	(5,59)	0,875	1,125	**20,64**	**21,15**		
(19,02)	7,80	(11,613)	6,71	0,860	1,126			7,94	7,97
18,50		11,52	(7,05)	0,853	1,117	**18,80**	**19,52**		
(17,62)	9,00	(11,355)	7,57	0,841	1,089			9,15	9,21
17,50		11,33	(7,69)	0,839	1,099	**17,83**	**18,56**		
(16,57)	10,20	(11,118)	8,40	0,824	1,130			10,43	10,52

Digitized by Google

Eingewogene Gesamtkonzentrationen in MMolen		Drehwerte		a/b	$-\varphi$	Errechnete Gesamtkonzentrationen in MMolen			
Cu	$C_6H_{10}O_5$	$-\alpha_1$	$-\alpha_2$			Cu		$C_6H_{10}O_5$	
a_1	b_2					a_μ	a_ς	b_μ	b_ς
16,50		11,09	(8,46)	0,821	1,141	**16,78**	**17,46**		
15,50		10,80	(9,03)	0,800	1,130	**15,72**	**16,27**		
(15,36)	11,40	(10,764)	9,09	0,797	1,112			11,62	11,73
14,50		10,44	(9,59)	0,773	1,176	**14,61**	**14,98**		
(14,19)	12,60	(10,371)	9,68	0,768	0,999			12,77	12,89
13,50		10,04	(10,05)	0,744	—	**13,56**	**13,69**		
(13,23)	13,80	(9,929)	10,15	0,736	1,224			13,82	13,96
12,50		9,57	(10,47)	0,709	1,111	[12,50]	[12,50]		
	15,00	(9,477)	10,53	0,702				14,80	14,96
					~1,129				

Es ergibt sich $-k = 1{,}0086$, $K = 1{,}1898$, $1/n = 0{,}1378$, $C = 0{,}7443$.

b) *Prüfung der Massenwirkungsbeziehung durch Vergleich von* $\alpha_{ber.}$ *und* $\alpha_{beob.}$[1])

Bezeichnungsweise: α = beobachteter Drehwert; γ = korrigierter Drehwert unter Berücksichtigung des Eigendrehwerts der Cellulose; vgl. im übrigen A. **435**, 31 (1923).

In 100 ccm Lösung waren 1000 MMole NH_3 und 20 MMole NaOH, dazu kamen:

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{15°}_{beob.}$	$-k$	$-\gamma_{beob.}$	K	$-\gamma_{ber.}$	$-\alpha_{ber.}$
1,00	0,25	**0,1275**		0,126	0,830	0,1336	**0,1355**
„	0,50	**0,2700**	2,149	0,266	0,611	0,2492	**0,2532**
„	0,75	**0,3825**	1,551	0,377	0,586	0,3473	**0,3538**
„	1,00	**0,4712**	1,195	0,463	0,590	0,4295	**0,4386**
„	1,25	**0,5325**	1,653	0,521	0,633	0,4962	**0,5083**
0,75	1,00	**0,3875**	—	0,378	0,583	0,3473	**0,3578**
1,00	„	**0,4700**	1,228	0,461	0,594	0,4295	**0,4386**
1,25	„	**0,5275**	1,411	0,520	0,636	0,4962	**0,5042**
1,75	„	**0,6025**	1,295	0,596	0,734	0,6002	**0,6065**
2,75	„	**0,6925**	1,160	0,688	0,869	0,7217	**0,7260**
4,75	„	**0,7900**	1,075	0,787	0,967	0,8277	**0,8302**
6,75	„	**0,8450**	1,015	0,843	0,956	0,8728	**0,8745**
8,75	„	**0,8650**	1,073	0,863	1,061	0,8972	**0,8985**
10,75	„	**0,8875**	1,009	0,886	1,039	0,9127	**0,9137**
					~ 0,719		

[1]) Aus Raumersparnis lassen wir die entsprechenden Kurvenbilder fort; sie sind in der Dissertation Ljubitsch, Berlin 1925 einzusehen.

Digitized by Google

Die Drehwertsbestimmungen wurden im 2 dm-Rohr und die Rechnung[1]) aus Vergleichsgründen auf 0,5 dm reduziert. Die Drehwertsbestimmungen an sich sind also noch hinreichend genau; aber die Bestimmung von Kupfer- und Cellulosekonzentration ist bei den geringen Konzentrationen nicht mehr genau. Wir erhalten deshalb zwar noch eine hinreichende Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Drehwerten, aber die rechnerische Ermittelung der Konzentrationen von Kupfer und Cellulose stimmen mit den eingewogenen Werten nur schlecht überein, denn es leuchtet ohne weiteres ein, daß die rechnerische Ermittelung z. B. der Cellulosekonzentration aus dem Drehwert bei Überschuß von Kupfer viel empfindlicher ist, als die Berechnung des entsprechenden Drehwertes aus der Kupfer- und Cellulosekonzentration. Aus diesem Grunde haben wir (vgl. Fig. 6) Messungsreihe 1 nicht mehr zum Vergleich von Massenwirkungs- und Adsorptionsbeziehung heranziehen können.

In 100 ccm Lösung waren 1000 MMole NH_3 und 20 MMole NaOH, dazu kamen:

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{17°}_{beob.}$	$-k$	$-\gamma_{beob.}$	K	$-\gamma_{ber.}$	$-\alpha_{ber.}$
2,00	0,50	0,367	—	0,365	0,552	0,341	0,344
„	1,00	0,662	—	0,657	0,646	0,638	0,644
„	1,50	0,917	0,885	0,908	0,659	0,887	0,900
„	2,00	1,130	1,009	1,116	0,645	1,085	1,099
„	2,50	1,292	—	1,273	0,642	1,238	1,258
1,50	2,00	0,917	0,806	0,900	0,680	0,887	0,905
2,00	„	1,125	1,166	1,111	0,825	1,085	1,099
2,50	„	1,260	1,072	1,248	0,692	1,238	1,250
3,50	„	1,450	1,130	1,441	0,738	1,445	1,454
4,50	„	1,540	1,103	1,533	0,809	1,568	1,574
5,50	„	1,600	0,991	1,594	0,876	1,647	1,651
7,50	„	1,715	1,031	1,711	0,821	1,738	1,742
9,50	„	1,775	1,038	1,772	0,794	1,788	1,791
11,50	„	1,805		1,803	0,816	1,820	1,822
			$\sim 1{,}0231$		$\sim 0{,}7139$		

[1]) Die Berechnung wurde hier mit $k = -1{,}021$ der Zehnerreihe durchgeführt.

Digitized by Google

In 100 ccm Lösung waren 1000 MMole NH_3 und 20 MMole NaOH; dazu kamen:

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{17°}_{beob.}$	$-k$	$-\gamma_{beob.}$	K	$-\gamma_{ber.}$	$-\alpha_{ber.}$
4,00	0,90	0,725		0,723	0,648	0,719	0,722
„	1,80	1,385	1,027	1,379	0,660	1,377	1,383
„	2,70	1,965	1,066	1,954	0,651	1,945	1,957
„	3,15	2,210	—	2,196	0,655	2,190	2,204
„	3,60	2,420	—	2,403	0,667	2,403	2,421
„	4,05	2,600	—	2,578	0,678	2,585	2,607
„	4,50	2,780	0,834	2,753	0,654	2,744	2,771
3,50	4,00	2,410	—	2,376	0,641	2,358	2,383
4,00	„	2,605	—	2,584	0,646	2,568	2,590
4,50	„	2,765	1,157	2,746	0,663	2,744	2,763
5,50	„	2,995	1,123	2,984	0,711	3,008	3,023
6,50	„	3,175	0,994	3,164	0,699	3,187	3,198
7,50	„	3,300	1,013	3,290	0,696	3,319	3,318
9,50	„	3,475	1,011	3,469	0,652	3,461	3,468
10,50	„	3,530	1,019	3,525	0,632	3,510	3,516
11,50	„	3,560	1,060	3,556	0,648	3,549	3,554
13,50	„	3,605	1,054	3,601	0,679	3,605	3,609
			~ 1,0386		~ 0,6655		

In 100 ccm Lösung waren 1000 MMole NH_3 und 20 MMole NaOH; dazu kamen:

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{19}_{beob.}$	$-k$	$-\gamma_{beob.}$	K	$-\gamma_{ber.}$	$-\alpha_{ber.}$	vollkommen O-frei hergestellte Messungsreihe[1])	
								$-\alpha^{19}_{beob.}$	$-\alpha_{ber.}$
7,50	1,70	1,410		1,406	0,934	1,421	1,425	1,45	1,44
„	3,40	2,745	1,079	2,736	0,867	2,741	2,749	2,795	2,795
„	5,10	3,920	1,074	3,904	0,848	3,896	3,912	4,00	3,98
„	5,95	4,430	1,101	4,408	0,835	4,889	4,411	4,50	4,49
„	6,80	4,865	1,002	4,837	0,836	4,816	4,845	4,945	4,935
„	7,65	5,215	—	5,179	0,855	5,177	5,213	5,32	5,30
			1,330						

[1]) Diese Bestimmungen wurden durch Interpolation der Meßreihen in unserer Mitteilung in Koll. Z. 36, 263 (1925) und durch Umrechnung auf 19° erhalten.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{19}_{beob.}$	$-k$	$-\gamma_{beob.}$	K	$-\gamma_{ber.}$	$-\alpha_{ber.}$	vollkommen O-frei hergestellte Messungsreihe [1])	
								$-\alpha^{19}_{beob.}$	$-\alpha_{ber.}$
7,50	8,50	5,500		5,455	1,095	5'472	5,517	5,61	5,61
6,50	7,50	4,725	—	4,683	0,841	4,673	4,715	4,815	4,795
7,50	„	5,170	0,961	5,136	0,840	5,106	5,141	5,24	5,24
8,50	„	5,530	1,002	5,502	0,829	5,472	5,501	5,61	5,595
9,50	„	5,790	1,074	5,766	0,841	5,749	5,773	5,88	5,87
10,50	„	6,010	1,027	5,990	0,830	5,978	5,998	6,085	6,085
12,50	„	6,310	1,037	6,295	0,817	6,262	6,277	6,37	6,38
14,50	„	6,500	1,039	6,488	0,804	6,451	6,463	6,55	6,57
16,50	„	6,625	1,042	6,616	0,796	6,578	6,589	6,65	6,695
			~ 1,0467		~ 0,8579				

In 100 ccm Lösung waren 1000 MMole NH_3 und 20 MMole NaOH; dazu kamen:

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{18°}_{beob.}$	$-k$	$-\gamma_{beob.}$	K	$-\gamma_{ber.}$	$-\alpha_{ber.}$
10,00	1,00	0,89		0,889	0,932	0,891	0,892
„	2,00	1,77	0,727	1,767	0,708	1,763	1,767
„	3,00	2,59	0,757	2,584	1,010	2,615	2,620
„	4,00	3,45	1,121	3,442	0,897	3,439	3,447
„	5,00	4,23	1,011	4,219	0,916	4,224	4,235
„	6,50	5,33	1,032	5,313	0,910	5,313	5,330
„	8,00	6,28	0,908	6,254	0,915	6,265	6,288
„	9,00	6,83	1,062	6,797	0,909	6,848	6,832
„	10,00	7,32	0,820	7,279	0,888	7,257	7,299
„	11,00	7,66	1,168	7,608	0,930	7,635	7,686
„	12,00	7,96	1,065	7,896	0,947	7,942	8,005
8,50	10,00	6,56	—	6,506	0,940	6,541	6,594
9,00	„	6,84	1,220	6,791	0,915	6,794	6,844
10,00	„	7,30	0,919	7,258	0,905	7,256	7,298
11,50	„	7,85	0,981	7,817	0,890	7,797	7,830
12,50	„	8,12	1,026	8,092	0,892	8,074	8,103
14,00	„	8,42	1,034	8,397	0,904	8,372	8,395
16,50	„	8,76	1,025	8,743	0,906	8,746	8,763
19,00	„	8,97	1,027	8,956	0,923	8,968	8,982
			~ 1,0209		~ 0,9072		

Digitized by Google

In 100 ccm Lösung waren 1000 MMole NH_3 und 20 MMole NaOH; dazu kamen:

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{17°}_{beob.}$	$-k$	$-\gamma_{beob.}$	K	$-\gamma_{ber.}$	$-\alpha_{ber.}$
13,50	3,00	2,73		2,726	0,808	2,683	2,688
„	5,40	4,78	0,682	4,771	0,915	4,733	4,743
„	7,80	6,71	0,721	6,694	0,923	6,638	6,654
„	9,00	7,57	0,960	7,549	0,967	7,510	7,531
„	10,20	8,40	1,050	8,374	0,940	8,311	8,339
„	11,40	9,09	—	9,055	0,976	9,031	9,066
„	12,60	9,68	—	9,635	1,013	9,657	9,701
„	13,80	10,15	—	10,094	1,067	10,189	10,244
„	15,00	10,53	1,165	10,460	1,124	10,628	10,695
12,50	13,50	9,57	—	9,590	1,074	9,609	9,668
13,50	„	10,04	1,250	9,987	1,054	10,065	10,117
14,50	„	10,44	0,960	10,393	1,042	10,454	10,500
15,50	„	10,80	0,933	10,760	1,017	10,787	10,827
16,50	„	11,09	0,994	11,054	1,005	11,066	11,101
17,50	„	11,33	1,008	11,298	0,997	11,300	11,332
18,50	„	11,52	1,027	11,992	0,996	11,497	11,525
20,50	„	11,81	1,031	11,787	1,008	11,532	11,823
22,50	„	12,03	1,022	12,011	1,007	12,021	12,040
			~ 1,0231		~ 0,9966		

Bei diesen Messungsreihen sind die beobachteten Drehwerte wegen der bei so konzentrierten Lösungen schwierigeren Halbschatteneinstellung etwas ungenauer. Außerdem wird die Präzision der Messungen durch die hohe Viscosität der konz. Lösungen beeinträchtigt (Ausfließen aus Büretten dauert länger und dadurch event. Berührung mit Luftsauerstoff, vgl. S. 306 Anm. 1). Diese Umstände bedingen die Streuung der beobachteten Werte für k. Wir haben daher alle Werte mit dem Durchschnittswert von k der Zweierreihe (~ 1,0231), vgl. S. 320, ermittelt. Die angegebenen Umstände machen exakte Messungsreihen über die 13,5er Reihe hinaus unmöglich.

Einfluß der Temperatur auf den Drehwert der Cellulose in Kupferamminlösung.

Hierfür haben wir Lösungen der Vergleichscellulose bei Überschuß und Unterschuß von Kupfer bzw. Cellulose bei gleichen Gesamtkonzentrationen untersucht. Es zeigte sich, daß der Drehwert mit steigender Temperatur abnimmt und zwar bei den Gesamtkonzentrationen von 14,0 MMole in 100 ccm Lösung in gleicher Weise bei Kupferüberschuß und Unterschuß

Digitized by Google

	4 MMole $C_6H_{10}O_5$ 10 „ Cu	7,5 MMole $C_6H_{10}O_5$ 6,5 „ Cu	2,5 MMole $C_6H_{10}O_5$ 2,5 „ Cu
° C	$-\alpha$ [1])	$-\alpha$	$-\alpha$
7	—	5,045	1,560
8	3,53	5,030	—
9	3,51	—	—
10	3,50	4,995	—
11	—	—	1,535
12	3,49	4,975	—
13	—	—	—
14	3,47	4,950	—
15	—	4,930	—
16	3,45	—	1,495
17	—	—	—
18	3,43	4,895	—
19	—	4,880	—
20	3,41	—	—
21	—	4,835	1,460
22	3,39	4,825	—
23	—	—	—
24	3,37	4,790	—
25	—	—	1,430
26	3,35	—	—
27	—	4,755	—
28	3,33	—	—
29	—	4,720	—
30	3,31	—	1,395
31	—	—	—
32	3,29	4,675	—
33	—	—	—
34	—	—	1,365
37	—	—	1,340
	$\Sigma\Delta = 0{,}24^0 \sphericalangle$ für 24° C $\sim\Delta = 0{,}01^0 \sphericalangle$ für 1° C = 0,29 Proc. für 1° C/1° $\sphericalangle$	$\Sigma\Delta = 0{,}37^0 \sphericalangle$ für 25° C $\sim\Delta = 0{,}015^0 \sphericalangle$ für 1° C = 0,31 Proc. für 1° C/1° $\sphericalangle$	$\Sigma\Delta = 0{,}22^0 \sphericalangle$ für 30° C $\sim\Delta = 0{,}00733 \sphericalangle$ für 1° C = 0,50 Proc. für 1° C/1° $\sphericalangle$

um 0,3 Proc. je 1° C und 1° $\sphericalangle$. Der Temperatureinfluß ändert sich mit der Gesamtkonzentration. Wir bestimmten ihn für

[1]) l = 0,5 dm; die Bestimmungen ordnen sich graphisch geradlinig.

Digitized by Google

5,0 MMole in 100 ccm Lösung zu 0,5 Proc. je 1° C und 1° ∠. Da für den Vergleich der in dieser Arbeit angegebenen Messungsreihen die angegebenen Konzentrationen der nebenstehenden Tabelle ausreichen, so haben wir den Temperatureinfluß weiterer Konzentrationsverhältnisse nicht bestimmt. Wir sehen aber aus den vorliegenden Bestimmungen bereits, daß der Temperatureinfluß mit zunehmender Gesamtkonzentration abnimmt.[1])

Viscositätsmessungen.

Viscositätsbestimmungen von Cellulose-Kupferamminlösungen sind von E. Berl[2]), H. Ost[3]) u. a. ausgeführt worden. Es war schwierig zu beurteilen, ob Viscositätsverschiedenheiten derartiger und anderer Celluloselösungen chemische Verschiedenheit der Präparate voraussetzt oder nicht. Die Fachgenossen haben hier vielfach verschiedene Auffassungen geäußert.[4]) Da wir durch das polarimetrische Verhalten der Kupferlösungen den chemischen Charakter der Kupferlösungen hinreichend beurteilen können, so haben wir an den vorstehend untersuchten Präparaten Viscositätsmessungen in Kupferamminlösung vorgenommen. Hierbei hat sich gezeigt, daß Cellulosepräparate identischer Drehwertskurven unter den gleichen Umständen gelöst und gemessen, außerordentlich verschiedene Viscositäten zeigen können. Hierdurch ist doch wohl bewiesen, daß eine Verschiedenheit der Viscosität von Celluloselösungen *nicht* durch chemische Verschiedenheit der Cellulosepräparate begründet werden kann. Selbstverständlich gilt die Umkehrung dieser Folgerung nicht, vielmehr läßt sich ebenfalls wieder mit Hilfe der polarimetrischen Bestimmung zeigen, daß unreine

---

[1]) Wir haben den Einfluß der Temperatur auf k und K bestimmt, worüber Herr Messmer a. a. O. berichten wird.

[2]) E. Berl u. A. G. Innes, Z. Ang. 23, 987 (1910).

[3]) H. Ost, Z. Ang. 24, 1892 (1911); F. D. Farrow u. S. M. Neale, Textile Inst. 15, 157 (1924), ref. Cellulosechemie 5, 99 (1924); vgl. dazu auch A. J. Hall, Pulp and Paper Mag. 22, 870 (1924), ref. Cellulosechemie 5, 100 (1924).

[4]) G. Lunge, Z. Ang. 19, 2051 (1906); E. Berl u. Klaye, Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 2, 381 (1907); H. Ost, Z. Ang. 24, 1896 (1911), vgl. auch 32, 68 (1919); Wo. Ostwald, Grundriß d. Kolloidchemie 1909, S. 163, 197; C. Piest, Z. Ang. 24, 972 (1911).

Digitized by Google

Cellulosen bzw. teilweise abgebaute Cellulosen erniedrigte Viscositätszahlen gegenüber den entsprechenden chemisch-intakten Präparaten haben, was wohl erwartet werden konnte.

Die Ergebnisse stehen in Einklang mit den Folgerungen der VIII. Mitteilung[1]), wo aus Molekulargewichtsbestimmungen von Methyl- und Acetylcellulosen und aus dem Vergleich der Drehwertskurven der entsprechenden Cellulosen die *Unabhängigkeit der Lösungszustände von der Konfiguration des eigentlichen Cellulosemoleküls* gefolgert worden war.

Präparat	Spez. Gew.	Zeit zwischen Lösen und Messen in Stunden	Durchfluß-zeit in Sekunden	Zähigkeit η^{30}
Dest. Wasser . . .	0,998	—	36,5	0,0101
10 n-NH_3 + 20 MMole NaOH in 100 ccm .	0,989	—	49,3	0,01285
Ebenso mit Zusatz von 5 MMole $Cu(OH)_2$.	0,942	—	49,3	0,0129
Amerik. Baumwolle .	0,945	145	304,0	0,0798
Ägypt. Baumwolle .	„	100	297,0	0,0780
Merc. Baumwolle . .	„	5	137,6	0,0361
Dieselbe Baumwolle, nichtmercerisiert . .	„	$2^1/_2$	125,0	0,0328
Zellstoff	„	30	180,5	0,0496
daraus Viscoseseide .	„	5	210,0	0,0551
Ramiefaser	„	72	222,0	0,0583
Fraktionen krystall. Acetylcellulose:				
Anteil A verseift . .	„	3	88,5	0,0232
„ B „ . .	„	3	123,0	0,0323
„ C „ . .	„	3	131,0	0,0344
Acetylcellulose vor dem Umkrystallisieren, verseift	„	7	102,4	0,0269

Da es hier nicht auf die Bestimmung absoluter Viskositätszahlen ankam, sondern lediglich auf die Bestimmung *vergleichbarer* Zahlen, so haben wir mit einem Capillarviscosimeter gearbeitet, das in einem Thermo-

[1]) A. **435**, 120 (1923), vgl. auch den Hinweis S. 125.

Digitized by Google

staten so mit einem Lösungskolben usw. versehen war, daß sowohl die Auflösung der Cellulose, wie die unmittelbar anschließende Messung bei bestimmter Temperatur und vollständig in Wasserstoff ausgeführt werden konnte. Alle Präparate wurden in einer Konzentration von 5 MMolen $C_6H_{10}O_5$ und 5 MMolen $Cu(OH)_2$ in 100 ccm Lösung bei dem üblichen Gehalt von Natronlauge und Ammoniak gelöst und bei 20° im Viscosimeter gemessen. Da bekanntlich die Viscosität dieser Lösungen mit der Zeit abnimmt, und dieses wie wir festgestellt haben, auch unter möglichstem Luftausschluß gilt, so ist in der nebenstehenden Tabelle auch die Zeit zwischen *Lösungsbeginn* und ausgeführter Messung angegeben. Da bei den langsam in Lösung gehenden Präparaten auch stets die Viscositäten höher waren, als bei den schnell in Lösung gehenden, so ist der Vergleich der Viscositäten nur um so überzeugender; bei gleicher Lösungsdauer würden die „schwerer" löslichen Präparate relativ noch höhere Viscositätszahlen aufweisen.

Geschlossen den 16. August 1925.

Digitized by Google

Register

über

Band 441, 442, 443 und 444.

Sachregister.

Acetolyse der Cellulose, Weltzien u. Singer 443, 71.
Acetylcellulosen, krystallisierte, Hess, Schultze u. Messmer 444, 266.
Acoyl-salicylsäure-amide, Umlagerung der isomeren O- u. N-, Anschütz, Aschenberg, Kuckertz, Riepenkröger u. Zerbe 442, 18.
Aldehyde und Ketone, neues Verfahren zur Redukt., Meerwein und Schmidt 444, 221.
Aminoketone, Halochromie aromat., Pfeiffer 441, 228.
Ammoniumbasen, Aktivierungsproblem bei quartären, Wedekind 442, 119.
Amylasen, Wirkungsmechanismus, Kuhn 443, 1.
Amylodextrin, Oxydation, Syniewski 441, 277.
Arylazide, Studien Bamberger 443, 192.
Arylhydroxylamine, Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren, Bamberger 441, 297.
Azokörper, Cuprohalogenid-Molekülverbindungen, Diels u. Koll 443, 262.
C-Alkylierung von Phenolen, Claisen 442, 210.
Catechin, Ab- und Aufbauversuche, Freudenberg, Fikentscher u. Harder 441, 157.
——, Konstit. des, Freudenberg, Fikentscher u. Werner 442, 309.
——, aus Cyaniden, Freudenberg, Fikentscher, Harder u. Scmidt 444, 135.
Cellulosepräparate, Hess, Messmer u. Ljubitsch 444, 287.
Conhydrin, neue Umwandlungen, Hess u. Grau 441, 101.
Cuskhygrin, Abbau, Hess u. Bappert 441, 137.
Cyanamid, Abkömmlinge, Fromm 442, 130.
Cyan-cyclohexanone, Umwandlungsprodukte, v. Auwers, Bahr u. Frese 441, 68.
Cyanidin, Umwandlung in Catechin, Freudenberg, Fikentscher, Harder u. Schmidt 444, 135.
Dekahydronaphthalin, Stereoisomerie, Hückel 441, 1.
—— Verbrennungswärme, Roth u. Lassé 441, 48.
Δ^1-Dihydronaphtalin, Add. von Stickoxyden, Straus u. Ekhard, 444, 146.
β,β'-Dioxyadipinsäure, Behrend u. Pankoke 441, 188.
2, 3-Dimethyl-pyrrol, Synthese eines Tetrapyrryl-äthylens, Fischer u. Beller 444, 238.

Digitized by Google

Diphenyl-styryl-carbinol und Triphenyl-allen, Straus u. Ehrenstein 442, 93.
Diphenyl-styryl-methan, echte Derivate des, Ziegler, Richter u. Schnell 443, 161.
Drehungsvermögen opt. akt. Sbst., Einfluß d. Konstit., Rupe u. Rinderknecht 442, 61.
—— — — —— —— — ——, Rupe u. Vonaesch 442, 74.
Endomethylen-piperidazin aus Cyclopentadien u. Azoester, Diels, Blom u. Koll 443, 242.
Fluoren-Reihe, Studien, Wieland u. Krause 443, 129.
Glutarsäuren, vermeintl. dimere Anile alkylierter, v. Auwers 443, 310.
Grenzdextrin, nichtreduzierendes, Syniewski 441, 285.
Harnsäuren, Synthese methylierter, Behrend u. Prüsse 441, 203.
Harnsäuresynthesen, Geschichte, Behrend 441, 215.
Huminsäuren, Reakt., Eller 442, 160.
Imine, halochrome Verbindungen, Pfeiffer, Rheinboldt u. Wolf † 441, 265.
Isomere, Einfl. des Lösungsmittels, Vixseboxse 442, 306.
δ-Ketonsäuren, therm. Zersetzung, Windaus u. Bohne 442, 7.
Knallsäure, Polymerisation der, Wieland 444, 7.
Kohlenwasserstoffe, Spektrochemie u. Struktur, v. Auwers u. Kraul 443, 181.
Kryptopyrrolcarbonsäure, Fischer u. Nenitzescu 443, 113.
Lobelia-Alkaloide, Wieland, Schopf u. Hermsen 444, 40.
Magnesiumverbindungen, Konstit. d. Grignardschen, Meisenheimer 442, 180.
Methylisopelletierin, neue Umwandlungen, Hess u. Grau 441, 101.
Methyluracile, Einwirkung von Formaldehyd, Behrend u. Schmedes 441, 192.
Morphiumalkaloide, Wieland u. Kotake 444, 69.
Naphthalinreihe, indigoide Farbstoffe, Friedländer † 443, 211.
α-Nitrocamphen, Nametkin u. Zabrodin 441, 181.
Nitrosoverbindungen, Goldschmidt u. Christmann 442, 246.
Nitrosylchlorid, Addition an Δ^1-Dihydro-naphthalin, Straus u. Ekhard 444, 146.
——, Reaktionsweisen, Rheinboldt u. Schmitz-Dumont 444, 113.
Osmiumtetroxyd, Nachtrag, Wartenburg 441, 318.
Oxime des p-Methoxyl-benzils, Meisenheimer, Lange u. Lamparter 444, 94.
Oxindigo, Fries 442, 254.
1-Oxy-α-tetralon u. β-Naphthohydrochinon, Straus, Bernoully u. Mautner 444, 165.
Phenanthrenchinon-3-azid, Zersetzung, Brass u. Nickel 441, 217.
4,1-Phenylthiosemicarbazid, Einwirkung von Benzoylchlorid, Fromm u. Trnka 442, 150.
Pilzfarbstoffe, Kögl u. Postowsky 444, 1.

Digitized by Google

Pseudo-glucal u. Dihydro-pseudoglucal, Bergmann **443**, 223.
Pyridon-methide, Mumm **443**, 272.
Rhodan, Einwirkung auf ungesättigte Verbindungen, Söderbäck **443**, 142.
Ringschlußproblem b. Anlagerungsverbindung, Hieber **444**, 249.
Tetrahydrobenz-isoxazole, v. Auwers, Bahr u. Frese **441**, 54.
Tetrahydro-indazole, v. Auwers, Frhr. v. Sass u. Wittekindt **444**, 195.
Trimethylcellulose, Hess u. Weltzien **442**, 46.
Undecan, Synthese, Hess u. Bappert **441**, 151.
Xanthopyrrolcarbonsäure, Synthese, Fischer u. Klarer **442**, 1.

Autorenregister.

Anschütz, R., H. Aschenberg, H. Kuckerts, F. Krone, K. Riepenkröger † und C. Zerbe **442**, 18.
Aschenberg, H. siehe Anschütz.
Auwers, K. v. **443**, 310.
Auwers, K. v., Th. Bahr und E. Frese **441**, 54. 68.
Auwers, K. v. und R. Kraul **443**, 181.
Auwers, K. v., L. Frhr. v. Sass und W. Wittekindt **444**, 195.
Bahr, Th. siehe v. Auwers.
Bamberger, E. **441**, 297;
Bamberger, E. **443**, 192.
Bappert, R. siehe Hess.
Baumann, A. siehe Wieland.
Behrend, R. **441**, 205.
Behrend, R. und K. Pankoke **441**, 188.
Behrend, R. und A. Prüsse **441**, 203.
Behrend, R. und K. Schmedes **441**, 192.
Beller, H. siehe Fischer.
Bergmann, M. **443**, 223.
Bernoully, O. siehe Straus.
Blom, J. H. siehe Diels.
Bohne, A. siehe Windaus.
Brass, K. und G. Nickel **441**, 217.
Claisen, L. **442**, 210.
Christmann, F. siehe Goldschmidt.
Diels, O., J. H. Blom und W. Knoll **443**, 242.
Diels, O. und W. Knoll **443**, 262.
Ehrenstein, M. siehe Straus.
Ekhard, W. siehe Straus.
Eller, W. **442**, 160.
Fikentscher, H. siehe Freudenberg.
Fischer, H. und H. Beller **444**, 238.
Fischer, H. und J. Klarer **442**, 1.
Fischer, H. und C. Nenitzescu **443**, 113
Frank, W. siehe Wieland.
Frese, E. siehe v. Auwers.
Freudenberg, K., H. Fikentscher und M. Harder **441**, 157.
Freudenberg, K., H. Fikentscher, M. Harder u. O. Schmidt **444**, 135.
Freudenberg, K., H. Fikentscher und W. Wenner **442**, 309.
Friedländer †, P. **443**, 211.
Fries, K. **442**, 254.
Fromm, E. **442**, 130.
Fromm, E. und A. Trnka **442**, 150.

Digitized by Google

Goldschmidt, St. und F. Christmann **442**, 246.
Grau, R. siehe Hess.

Harder, M. siehe Freudenberg.
Haussmann, H. siehe Wieland.
Hermsen, W. siehe Wieland.
Hess, K. und R. Bappert **441**, 137, 151.
Hess, K. und R. Grau **441**, 101.
Hess, K., E. Messmer und N. Ljubitsch **444**, 287.
Hess, K., G. Schultze u. E. Messmer **444**, 266.
Hess, K. und W. Weltzien **442**, 46.
Hieber, W. **444**, 249.
Hückel, W. **441**, 1.

Klarer, J. siehe Fischer.
Kögl, F. und J. J. Postowsky **444**, 1.
Koll, W. siehe Diels.
Kotake, M. siehe Wieland.
Kraul, R. siehe v. Auwers.
Krause, E. siehe Wieland.
Krone, F. siehe Anschütz.
Kuckerts, H. siehe Anschütz.
Kuhn, R. **443**, 1.

Lamparter, W. siehe Meisenheimer.
Lange, H. siehe Meisenheimer.
Lassé, R. siehe Roth.
Ljubitsch, N. siehe Hess.

Mautner, P. siehe Straus.
Meerwein, H. und R. Schmidt **444**, 221.
Meisenheimer, J. **442**, 180.
Meisenheimer, J., H. Lange und W. Lamparter **444**, 94.
Messmer, E. siehe Hess.
Mumm, O. **443**, 272.

Nametkin, S. und A. Zabrodin **441**, 181.
Nenitzescu, C. siehe H. Fischer.
Nickel, G. siehe Brass.

Pankoke, K. siehe Behrend.
Pfeiffer, P. **441**, 228.
Pfeiffer, P., H. Rheinboldt und J. Wolf† **441**, 266.
Postowsky, J. J. siehe Kögl.
Prüsse, A. siehe Behrend.

Reisenegger, C. siehe Wieland.
Rheinboldt, H. siehe Pfeiffer.
Rheinboldt, H. und O. Schmitz-Dumont **444**, 113.
Richter, K. siehe Ziegler.
Riepenkröger, K. siehe Anschütz.
Rinderknecht, R. siehe Rupe.
Roth, W. A. und R. Lassé **441**, 48.
Rupe, H. und R. Rinderknecht **442**, 61.
Rupe, H. und F. Vonaesch **442**, 24.

Sass, L. Frhr. v. siehe K. v. Auwers.
Scherer, W. siehe Wieland.
Schmedes, K. siehe Behrend.
Schmidt, O. siehe Freudenberg.
Schmidt, R. siehe Meerwein.
Schmitz-Dumont, O. siehe Rheinboldt.
Schnell, B. siehe Ziegler.
Schöpf, C. siehe Wieland.
Schultze, G. siehe Hess.
Singer, R. siehe Weltzien.
Söderbäck, E. **443**, 142.
Straus, F., O. Bernoully und P. Mautner **444**, 165.
Straus, F. und M. Ehrenstein **442**, 93.
Straus F. und W. Ekhard **444**, 146.
Syniewski, V. **441**, 277. 285.

Thiele, J. siehe Wieland.
Trnka, A. siehe Fromm.

Vixseboxse, H. **442**, 306.
Vonaesch, F. siehe Rupe.

Wartenberg, H. v. **441**, 318.
Wedekind, E. **442**, 119.
Weltzien, W. siehe Hess.
Weltzien, W. und R. Singer **443**, 71.

Digitized by Google

Wenner, W. siehe Freudenberg.
Wieland, H., H. Baumann, C. Reisenegger, W. Scherer, J. Thiele, J. Will, H. Hausmann und W. Frank **444**, 7.
Wieland, H. und M. Kotake **444**, 69.
Wieland, H. und E. Krause **443**, 129.
Wieland, H., C. Schöpf und W. Hermsen **444**, 40.
Will, J. siehe Wieland.
Windaus, A. und A. Bohne **442**, 7.
Wittekindt, W. siehe v. Auwers.
Wolf J. †, siehe Pfeiffer.

Zabrodin, A. siehe Nametkin.
Zerbe, C. siehe Anschütz.
Ziegler, K., K. Richter und B. Schnell **443**, 161.

Digitized by Google